Nachrichten

von der Gesellschaft der Wissenschaften
zu Göttingen

aus dem Jahre 1923

Mathematisch-Physikalische Klasse.

BERLIN
Weidmannsche Buchhandlung
1923

Über radioaktive Höfe in Flussspat, Spinell, Granat und Ainigmatit.

Von

O. Mügge.

Vorgelegt in der Sitzung vom 23. März 1923.

Durch abweichende Färbung ausgezeichnete Höfe um Einschlüsse radioaktiver Minerale sind aus regulären Krystallen bisher erst einmal in der Literatur angeführt. A. Lacroix[1]) erwähnt solche ganz kurz um Pyrochlor in Flußspat des Aegirin-Nephelin-Syenites aus dem Los-Archipel. Veranlassung nach solchen zu suchen, gab die Beobachtung, daß auf dem Flußspat mancher Stufen des Vorkommens von Wölsendorf (Oberpfalz) Blättchen von Uranglimmer aufgewachsen sind. Die mikroskopische Prüfung ergab, daß in diesem Flußspat in der Tat radioaktive Höfe vorhanden sind und zwar in einer Häufigkeit und Mannigfaltigkeit der Ausbildung, die alle aus andern Mineralen bisher bekannten übertrifft. Es ist schwer zu sagen, welche Deutung man diesen höchst zierlichen Bildungen, die ihren gesetzmäßigen Bau ganz offen zur Schau tragen, wohl gegeben hätte, wenn sie auch schon vor 50 Jahren aufgefunden wären, jedenfalls hätten sie die Aufmerksamkeit der Physiker viel mehr als jene im Biotit, Cordierit usw. auf sich gezogen und vielleicht eine frühere Entdeckung der Radioaktivität zur Folge gehabt. Eine genauere physikalische Untersuchung ist von anderer Seite in Angriff genommen, im folgenden soll im wesentlichen nur über die Art ihres Vorkommens und ihre auffallendsten von den bisher bekannten abweichenden Eigenschaften und im Anschluß daran über andere Vorkommen von Höfen im Flußspat und in den im Titel genannten Mineralen berichtet werden.

Die hell bis tief tintenblauen aufgewachsenen Krystalle des Flußspats von Wölsendorf zeigen meist nur die bekannte,

1) Nouv. Arch. d. Musée (5) 3, 29, 35 u. 47. 1911.

in den einzelnen Anwachsschichten ihrer Intensität nach sehr stark wechselnde Färbung, aber keine Höfe; diese Krystalle sind zugleich meist ziemlich frei von fremden Einschlüssen. Die derben kleinkörnigen Aggregate dagegen waren öfter ganz voll von Höfen, namentlich da, wo sie auf einer Gangmasse von Quarz aufgewachsen oder von diesem zusammen mit ockerigen Eisenoxyden durchwachsen waren und zwar sowohl die dunkelblauvioletten wie auch die helleren bis zu den (im Dünnschliff) fast farblosen. Leider sind diese Gemenge wegen ihrer großen Bröckligkeit für die Herstellung von Dünnschliffen nicht sehr bequem. Begleitminerale sind außer Quarz bräunlicher Schwerspat, Uranglimmer, Uranotil (makroskopisch selten), etwas Eisenglanz und Eisenkies. Eingeschlossen findet man fast überall eine farblose, zuweilen deutlich hell kanariengelbe Substanz mit lebhafter Doppelbrechung, die im Dünnschliff in sehr schmalen Streifen stets parallel den Spaltungsflächen eingelagert ist und parallel diesen mit c auslöscht. Ihr Brechungsexponent ist höher als der vom Flußspat. Obwohl es nicht gelang, sie durch Salzsäure oder Flußsäure aus den feinen Spaltrissen zu entfernen, möchte ich glauben, daß sie mit dem unten beschriebenen Uranotil identisch ist. Diese Einlagerungen sind auch im farblosen Flußspat vorhanden und durchsetzen auch die Höfe ohne Änderung. Auch Flüssigkeitseinschlüsse von unregelmäßiger Form mit beweglicher Libelle wurden öfter (auch in den Höfen) beobachtet.

Fast alle Proben geben beim Zerschlagen den bekannten, von manchen einem Gehalt an freiem Fluor zugeschriebenen Geruch, der nach meiner Empfindung dem von Chlorkalk und Ozon ähnelt. F. Henrich[1]) hat in der Tat freies Fluor nachweisen können und hält es für möglich, daß dieses durch radioaktive Stoffe aus dem Flußspat frei gemacht sei. Auf seine Veranlassung von Stefan und E. Goldstein unternommene Versuche, aus farblosem Flußspat Fluor durch Bestrahlung mit Radium- und Kanalstrahlen frei zu machen, haben zwar keinen Erfolg gehabt, trotzdem scheint es sehr wohl möglich, daß eine Zersetzung bei Bestrahlung die geologische Zeiträume andauert, merkliche Beträge erreicht.

Die Färbung schwankt zwischen blau, violett, purpur bis fuchsig rot in den verschiedensten Stärken und ihre Verteilung ist äußerst launig; denn wenn auch im großen und ganzen sich die einzelnen Anwachsschichten grade durch ihre verschiedene Färbung voneinander abheben, kann sie doch auch innerhalb einer

1) F. Henrich, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **96**, 73, 1917.

solchen Schicht in der Stärke, der Art der Verteilung des „Farbstoffs“, ob in Streifen oder Zotten, Pfriemen, Flocken, Körnern usw. ganz außerordentlich schwanken, besonders können farblose Stellen ohne Übergang an tief tintenblaue bis ganz undurchsichtige grenzen. Optisch meist isotrop; wenn doppelbrechend, meist sehr schwach und fast stets nur in den gefärbten, nicht in den farblosen Teilen. Um die schwache Doppelbrechung gut zu beobachten, empfiehlt sich die Beleuchtung mit Bogenlicht. Man sieht dann, daß meist alle Teile einer Anwachspyramide gleichzeitig aufhellen und auslöschen. Die Lage von $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{c}$ konnte wegen der tiefen Färbung nicht erkannt werden. Auffallender als die Doppelbrechung ist der Pleochroismus dieser Teile zwischen rein blau und rotviolett; er ist im Schnitt nach (001) in den benachbarten Anwachspyramiden gekreuzt orientiert, in Schnitten nach (111) nicht nach den Spaltrissen. Die bei Beobachtung im weißen Bogenlicht zwischen gekreuzten Nikols zum Vorschein kommende Mischfarbe zwischen Interferenz- und Absorptionsfarbe ist beim Drehen aus der dunkelsten Stellung nach rechts eine andere als bei der Drehung nach links. Dies scheint nicht auf einer Dispersion der Auslöschungsrichtung zu beruhen, da sich aus dem Verhalten desselben Schnittes in der zweiten (von der ersten um 90^0 abstehenden) Dunkelstellung vielfach der entgegengesetzte Sinn der Dispersion ergeben würde. Das Verhalten könnte aber darin begründet sein, daß Maximum und Minimum der Absorption für bestimmte Wellenlängen mit den Auslöschungsrichtungen für dieselben Wellenlängen nicht zusammenfallen.

Die Ursache der natürlichen Färbung dieses Flußspates ist nicht sicher ermittelt. Man könnte geneigt sein, sie auf Rechnung der α-Strahlung sehr fein und lokal ungleichmäßig verteilter radioaktiver Stoffe zu setzen, zumal sie der Art nach mit jener in den Höfen übereinstimmt, auch hinsichtlich des Pleochroismus und des Verhaltens bei Temperatursteigerung. Andererseits könnte man nach den Versuchen namentlich von Doelter auch an die Wirksamkeit von β-Strahlen denken.

Spaltung hie und da unter Aufleuchten, wie schon Kreutz bemerkte; unter dem Mikroskop ist festzustellen, daß die Spaltbarkeit ohne Minderung ihrer Vollkommenheit auch die Höfe durchsetzt, sodaß also jedenfalls keine vollkommene Isotropisierung in den Höfen stattgefunden hat. Unabhängig von den Spaltrissen kurze Sprünge um doppelbrechende Einschlüsse und längere längs denen kleine Verwerfungen stattgefunden haben. In diesen etwas

verruschelten Zonen hat der Flußspat öfter eine auffallend stumpf graublaue Farbe, gewöhnlich auch Doppelbrechung.

Beim Erhitzen nicht besonders lebhafte Phosphoreszenz, dabei im Röhrchen Dämpfe, welche Lackmus blau färben.

Bei der großen Mannigfaltigkeit in der Ausbildung der Höfe empfiehlt es sich, zunächst jene mit punktförmigem Kern zu besprechen, weil bei ihnen die Strahlungsverhältnisse am einfachsten und sie auch allein der Messung zugänglich sind.

Die radioaktiven Kerne sind fast nie doppelbrechend, zeigen auch keine Krystallform, sondern unregelmäßige, rundlich-eckige Umrisse und sind also, auch nach ihrem niedrigen Brechungsexponenten, wahrscheinlich kolloide Teilchen, zuweilen schwach gelblich, also vielleicht Uran-Verbindungen. Einige Male wurde beobachtet, daß der Kern nur scheinbar punktförmig war, sich in Wirklichkeit schräg zur Schliffläche in Form eines dünnen Fädchens fortsetzte. Es war nicht möglich, die radioaktiven Kerne von andern Einschlüssen, um welche Höfe nicht entwickelt waren, zu unterscheiden.

Während in Biotit, Hornblende, Cordierit usw. die Höfe meist als dunkle Scheiben oder Aureolen, seltener als Ringe ausgebildet sind, sind die Kerne hier fast stets von einer Aureole und mehreren (bis zu 6) konzentrischen Ringen umgeben, von denen anzunehmen ist, daß ihre nach außen gekehrten Grenzen die Reichweiten der verschiedenen Zerfallsprodukte des radioaktiven Kernes im Flußspat bezeichnen. Diese Aureolen und Ringe sind von derselben Färbung wie der Flußspat-Untergrund, aber dunkler; vielfach nur eben zart angedeutet, manchmal in ihrer Intensität ansteigend bis zur völligen Undurchsichtigkeit, im allgemeinen umso dunkler, je dunkler der Untergrund. In farblosem Flußspat wurden keine Höfe beobachtet (indessen fehlt es, wie gesagt, an einem Kennzeichen, ob etwa vorhandene Einschlüsse einem radioaktiven Stoff angehören). Vielfach ist festzustellen, daß der Hof erst da sichtbar wird, wo die Reichweiten eines in farblosem Untergrund liegenden Kernes in gefärbten Flußspat einschneiden (Teilhöfe). Die streifige, fleckige, körnelige usw. Struktur des „Farbstoffes“ im Untergrund setzt sich vielfach deutlich in die Aureolen und Ringe ohne merkliche andere Änderung als hinsichtlich der Intensität fort. Das ist gegenüber der Strukturlosigkeit der Färbung der meisten Höfe im Biotit, Cordierit u. a. vielleicht bemerkenswert; es macht den Eindruck, als wäre der „Farbstoff“ in letzteren molekular „gelöst“, im Flußspat und seinen Höfen wie ausgeflockt. Ist der Flußspat im Untergrund

der Höfe doppelbrechend, so sind es auch die Höfe und auch mit derselben Orientierung, wie man namentlich bei Beleuchtung mit Bogenlicht gut erkennen kann.

Wenn der Abstand zweier Kerne geringer ist als die doppelte Reichweite, so können sich die Höfe durchkreuzen, es kann aber auch das eine Ringsystem vom andern abgeschnitten werden, oder beide sich gegenseitig abschneiden. Da wohl anzunehmen ist, daß benachbarte Kerne qualitativ ähnlich und zu gleicher Zeit eingeschlossen sind, wird das obige Verhältnis von der Konzentration der radioaktiven Stoffe im Kern abhängen. — Eine Änderung der Brechung innerhalb der Höfe war nicht sicher zu erkennen.

Dimensionen der Höfe. Ein Vergleich der Höfe mit punktförmigem Kern läßt bald erkennen, daß in ihnen meist 2 Ringe entwickelt sind, welche den Zerfallsprodukten mit größter und zweitgrößter Reichweite entsprechen (sodaß also zwischen diesen beiden andere Ringe nicht vorkommen!). Ihre Ausmessung ergab auch stets nahezu dieselben (äußeren) Halbmesser, nämlich 34,5 und 23,7 μ, die sich demnach verhalten wie die Reichweiten von RaC und RaA (nach H. Geiger, Zeitschr. f. Phys. 8, 54, 1922 berechnet sich für 15^0 dies Verhältnis zu 1,476, beobachtet wurde 1,457). An vielen Höfen, namentlich solchen, wo RaC schwächer entwickelt war, waren auch Ringe zu sehen, die den Reichweiten von RaEm, RaF, Ra, und Jonium entsprachen, indessen war es doch nicht häufig möglich, eine sichere Bestimmung und Trennung der Ringe von RaEm und RaF, wie auch der Ringe von Ra und Jonium auszuführen; das ist erklärlich, da die Dimensionen auch der „punktförmigen" Kerne meist rd 0,5 μ betrugen und der Farbstoff, wie bemerkt, vielfach eine flockige Struktur aufweist. Statt der beiden UI und UII entsprechenden Ringe wurde fast stets nur eine einzige Grenze, von mittlerer Lage und zuweilen von auffallender Schärfe beobachtet. Alle diese Reichweiten entsprechen also Zerfallsprodukten von Ur und zwar sämtlichen α-Strahlern. Ringe, die auf α-Strahlungen auch anderer radioaktiver Stoffe hinweisen, konnten nicht sicher festgestellt werden; das gilt besonders für jene, die sich in ihrer Reichweite um mehr als die Fehlerbreite von den Uran-Abkömmlingen unterscheiden, nämlich ThC′, Act A, Act Em, ThA, Act C, Th Em, AcX, ThX und Prot Act. Zwischen den oben angegebenen Ringen, auch einige μ außerhalb des äußersten, treten zwar zuweilen noch scheinbar andere auf, aber stets zeigte sich, daß sie nicht ganz konzentrisch zu jenen liegen, also von einem zweiten, ebenfalls punktförmigen, von dem ersten nur wenige μ entfernten Kerne herrührten. Das

ist allerdings, wie überhaupt der Bau der Höfe, erst bei starker Vergrößerung zu erkennen. Da das Uranpecherz gewöhnlich erhebliche Mengen Thorium enthält, seine Umbildungsprodukte, im besonderen Uranotil und Uranglimmer dagegen davon frei zu sein scheinen, ist es, in Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Verhalten der Kerne wahrscheinlich, daß sie aus Thorium-freien Uranverbindungen bestehen.

Die Intensität der Färbung wechselt in den verschiedenen Reichweiten ganz außerordentlich; die Aureole um den Kern erstreckt sich meist bis etwa zur halben Reichweite von Ur I + Ur II, oft aber auch als nahezu gleichmäßig gefärbte Scheibe bis zur äußeren Grenze von Ur I und Ur II. Auch die den Reichweiten nach folgenden Ringe von Jonium bis Ra Em verschwimmen nicht selten mit Ur I und Ur II zu einer einzigen dunklen Scheibe, von der nur Ra A und Ra C sich in scharfen Ringen abheben. Es kommt aber anscheinend, namentlich bei etwas dickeren Kernen, auch vor, daß nur Ra C sichtbar, alles andere verschwunden ist; haben diese Kerne nach einer Richtung merklich größeren Durchmesser als nach einer zweiten, so werden die Ringe deutlich elliptisch. Daneben finden sich zuweilen noch unvollständigere, bei denen die Färbung nicht über ca. 15—20 μ vom Kern hinausreicht und sie gehen über in kleine Farbenflecke, die nur Aureolenartig, ohne scharfe äußere Begrenzung den Kern umgeben, von solchen „jungen“ Höfen wurden zuweilen zahlreiche (bis 80) nahe benachbarte gefunden.

Höfe mit Ballen. Von den Höfen mit punktförmigem Kern finden sich alle Übergänge zu solchen, bei denen im Mittelpunkt ein im Querschnitt merklich kreisförmiger Ballen liegt, der öfter 10—20 μ Durchmesser hat, dabei meist ganz undurchsichtig ist, nur an den Rändern tief violettblau durchscheint. Nur selten ist der Ballen in der Mitte Aureolenartig aufgehellt und kommt dort ein kleiner Kern zum Vorschein. Soweit die äußere Grenze dieser Höfe sichtbar ist, was nur da zutrifft, wo sie nicht in völlig undurchsichtigem Untergrund liegt, ergeben sich für den Abstand des äußersten Ringes vom Mittelpunkt des Ballens (oder entsprechend für den Durchmesser des ganzen Hofes) Werte, die den für Ra C bei den Höfen mit punktförmigem Kern gefundenen erheblich übertreffen (etwa bis um $^1/_3$ der Reichweite von Ra C). Unter solchen Umständen ist im allgemeinen nicht mehr zu ermitteln, welchen Zerfallsprodukten etwa vorhandene sonstige Ringe entsprechen, indessen beobachtet man immer noch den für Ra C

und Ra A charakteristischen großen Abstand zwischen dem äußersten und zweitäußersten Ring.

Zur Erklärung muß man wohl annehmen, daß in den Ballen eine Dispergierung der radioaktiven Stoffe vom Kern aus stattgefunden habe, wodurch natürlich die Entwicklung scharf begrenzter Ringe gestört wird. In vielen Fällen sind nun die dunklen Ballen nur von einem einheitlichen, völlig farblosen kreisförmigen Felde, etwa von dem Radius der Reichweite von Ra C, umgeben, das um so mehr auffällt, als es gewöhnlich hart an einen Untergrund stößt, der ebenso dunkel (meist völlig undurchsichtig) wie der Ballen selbst ist, sodaß man den Eindruck heller Höfe um undurchsichtige Ballen in undurchsichtigem Untergrund hat. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß der äußere Rand der hellen Scheibe noch nicht das Ende der Reichweite bezeichnet, daß vielmehr die Endverstärkung im äußersten Ringe (Ra C) nur wegen der tiefen Färbung des Untergrundes nicht mehr beobachtet werden kann. Von der tiefen Färbung des Untergrundes abgesehen ist ähnliches, wenn auch weniger ausgeprägt, ja auch schon in Höfen um anscheinend besonders stark radioaktive Kerne z. B. des Cordierit beobachtet [1]).

Zu diesen Ballenhöfen scheinen auch selten auftretende zu gehören, bei denen der helle Zwischenraum zwischen 2 Ringen auf ganz schmale, nun hell erscheinende Ringe zusammengeschrumpft ist, wenigstens ergibt die Messung für den äußeren Durchmesser der dunklen (sehr breiten) Ringe Werte, die für die Ur-Reihe zu groß sind. Dasselbe wurde bei Höfen beobachtet, bei denen (im dunklen Untergrund) nur ein heller Ring zu sehen war. Durch die Annahme einer Dispergierung der radioaktiven Stoffe vom Kern aus erklärt es sich vielleicht auch, daß Höfe, deren Kern auf einer Spalte liegt, auf beiden Seiten derselben zuweilen ganz ungleich entwickelt sind; auf der einen Seite mit dickem dunklen Ballen (von der Form eines Kreisausschnitts) und intensiven dunklen Ringstücken, auf der andern ohne Ballen mit

1) O. M. Zentralbl. f. Min. 1909, 184 und namentlich B. Gudden, Dissert. Göttingen 1919, p. 26 und Fig. 7 und 8. Neuerdings haben (nach Phys. Ber. 1, 226, 1920) Joly und Pool „umgekehrte“ Höfe aus Biotit des Sinai-Granit beschrieben. Die von Gudden auf Grund gewisser Annahmen angestellten Berechnungen werden vielleicht geeignet sein, die außerordentliche Mannigfaltigkeit in der Erscheinung der Höfe grade im Flußspat verständlich zu machen, namentlich wie die Größe des Kernes das Auftreten von Abstufungen in der Färbung in demselben Hof beeinflußt und wie die Entwicklungszustände der Höfe unter Berücksichtigung der Wärmeschwingung zeitlich aufeinander folgen.

zarten Ringen. Hier könnte die Diffusion der radioaktiven Substanz auf die letztere Seite durch die Spalte gehemmt sein.

Obwohl aus der Tatsache, daß die Spaltrisse die Höfe um punktförmige Kerne unverändert durchsetzen und auch die Struktur des „Farbstoffs“ in ihnen unverändert bleibt, geschlossen werden mußte, daß innerhalb dieser Höfe eine Isotropisierung nicht stattgefunden hat, schien es doch möglich, daß die oben zur Erklärung angenommene Dispergierung der in den Ballenkernen besonders reichlich vorhandenen radioaktiven Stoffe eine solche Isotropisierung nach sich gezogen hätte oder daß die Isotropisierung umgekehrt erst die Dispergierung möglich gemacht hätte. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein; bei fortgesetzter Behandlung der Ballen mit Schwefelsäure verhalten sie sich nicht anders als der übrige Flußspat und an einem kleinen Drehapparat unter dem Mikroskop einseitig und stark beleuchtet, reflektierten sie mindestens in einigen Fällen gleichzeitig mit den Spaltflächen des umgebenden Flußspates, hatten also noch Spaltbarkeit.

Bei allen bisher untersuchten Höfen wurde gefunden, daß sie durch Temperatursteigerung zum Verschwinden gebracht werden können[1]), aber während bei Biotit und Hornblende u. a. die Färbung des Minerals außerhalb der Höfe erhalten bleibt, verschwindet diese beim Flußspat durchaus gleichzeitig mit den Höfen. Während der Erhitzung wird der Farbton etwas rötlicher, schließlich fast fuchsig. Nach 5′ langer Erhitzung auf 362° war noch keine merkliche Entfärbung eingetreten, nach 10′ langer auf 490—505° war sie vollständig. Mit der Färbung verschwindet fast stets (aber nicht immer oder nicht vollständig) auch die Doppelbrechung. Auch die Ballen verschwinden beim Erhitzen, etwas später als die heller gefärbten Stellen des Flußspats und manchmal ohne irgend eine Spur zu hinterlassen; manchmal aber werden an ihrer Stelle nachher sehr kleine graubraune undurchsichtige Körnchen, Flöckchen oder Knorpelchen sichtbar, die eingeschrumpften gelartigen Massen nicht unähnlich sind.

Anordnung der Höfe. Manchmal liegen die ungleichsten Ausbildungsformen wirr gemischt dicht nebeneinander, namentlich an solchen Stellen, wo der Flußspat stark von Quarz, ockerigen Eisenoxyden und andern Fremdkörpern durchsetzt ist. Öfter aber kann man bemerken, daß Höfe von sehr ähnlicher Ausbildungsweise sich auf kleinem Raume wiederholen, namentlich auch, sich zu Reihen aneinander schließen, die entweder den Anwachsschichten

1) Auch die im Biotit, vergl. Gudden, l. c.

des Flußspates entsprechen, oder einer feinen Spalte folgen. Dies erklärt sich ungezwungen dadurch, daß die in derselben Wachstumperiode eingeschlossenen Kerne qualitativ und quantitativ im Gehalt an radioaktiven Stoffen ähnlich waren. Ihre Zahl ist an manchen Stellen außerordentlich groß (in einem Schliff von rund 1 cm im Quadrat und 0.04 mm Dicke konnten schon bei schwacher Vergrößerung ca. 500 gezählt werden und stärkere Vergrößerung ließ noch immer neue erkennen).

Ist der Abstand zweier Kerne kleiner als ihre doppelte Reichweite und sind die längs einer Anwachsfläche oder auf einer Spalte liegenden von annähernd gleicher Ausbildung, so können die übereinander greifenden Höfe Farbenstreifen bilden, die den verschiedenfarbigen Anwachszonen gleichen. Liegen die Kerne auf den unregelmäßigen Grenzflächen, in denen die Individuen eines kleinkörnigen Flußspat-Aggregates zusammenstoßen und zwar in tiefblauen Klumpen wie in den Ballen, so erscheint auf jeder Seite der (undurchsichtigen) Grenzlinie (Ballenstreifen) ein helles ihr genau folgendes Band von der Breite einer Reichweite; solche hellen, durch ihre Parallelität in dunkelblauem Untergrund sehr auffallenden „Doppelkanäle“ wurden öfter angetroffen; daß sie tatsächlich aneinander gereihte Höfe vorstellen, erkennt man da, wo sie blind endigen, hier erscheint dann nicht ein Endpunkt auf beiden Seiten der Grenze, sondern ein beide hellen Bänder verbindender heller halber Ring. Im Hinblick auf das Folgende sei gleich hier bemerkt, daß durch die Mitte der Ballenlinie sich zuweilen ein feiner zitronengelber Faden stark doppelbrechender Substanz hindurchzieht, die höchstwahrscheinlich aus Uranotil besteht.

P s e u s o m o r p h o s i e r u n g d e r H ö f e. Es ist schon früher bemerkt worden, daß innerhalb besonders kräftiger Höfe, namentlich in Cordierit, aber auch in Hornblende und Glimmer zuweilen auch eine chemische Zersetzung stattgefunden hat, wobei dann die radioaktiven Stoffe offenbar bis an die Oberfläche dieser Zersetzungshöfe gewandert sind und von hier aus weiter gestrahlt haben, wie aus der übernormalen Größe derartiger Höfe geschlossen werden konnte. Derartige Zersetzungen haben sich im Wölsendorfer Flußspat in Übereinstimmung mit der hier anscheinend viel größeren Konzentration der radioaktiven Stoffe in solchem Umfange abgespielt, daß wahre Pseudomorphosen nach den Höfen entstanden sind. Sie finden sich namentlich längs den Spalten, auf welchen ockerige Zersetzungsprodukte des Pyrit abgelagert sind. Schon mit einer guten Lupe sieht man hier kleine bräunliche oder auch

schwefelgelbe oder noch hellere und dann schwach durchscheinende Kügelchen, ungefähr von der Größe der Höfe oder etwas größer, daneben auch entsprechende Hohlräume, z. T. dicht aneinander gedrängt, die man geneigt sein könnte, für besonders kleinkörnige Oolithe zu halten, wenn nicht das Mikroskop den Zusammenhang mit den Höfen alsbald offenbarte. Hier findet man die Pseudooolithe meist untermischt mit tiefblauen Ballenhöfen; von letzteren zeigen einige schon einen kleinen braunen oder hellgelben Kern, um diesen einen dicken tiefblauen Flußspat-Ring, dann einen hellvioletten Flußspat-Ring, das ganze in tiefblauem Flußspatgrund. Bei anderen liegt in der Mitte ein dicker schwärzlicher Kern, anscheinend Brauneisenerz, dann folgt ein schmaler hellgelber Ring mit starker Doppelbrechung und Aggregatpolarisation (Uranotil), dann ein dicker violetter und dann ein fast farbloser Flußspatring, das Ganze wieder in demselben Untergrund. Zuweilen besteht auch ein Ring z. T. noch aus Flußspat, z. T. schon aus ockeriger oder hellgelber Substanz. Daneben trifft man zirkelrunde Durchschnitte von der Größe der Ballenhöfe, die ganz von zierlich radialfaseriger rotbrauner Substanz oder von einem feinstengligen Aggregat der kanariengelben Substanz erfüllt sind und wo Körner der letzteren hie und da in den umgebenden Flußspatring hineinwachsen; andere zeigen noch einen Ring von farblosem Flußspat, noch andere sind ganz oder z. T. von Quarz erfüllt. An einer Stelle, wo im benachbarten Flußspat der blaue Farbstoff dicke Streifen bildet, erschien das Brauneisen in den unmittelbar benachbarten pseudomorphosierten Höfen ebenfalls in solchen Streifen und von derselben Richtung. Genug, es gibt alle Übergänge von intakten Ballenhöfen bis zum vollständig pseudomorphosierten und dabei ist besonders bemerkenswert, daß sich die Umwandlung auf die Höfe beschränkt, daß sogar die Ringformen z. T. erhalten sind, weil es darauf hinweist, daß die Flußspatsubstanz sich in den Höfen anders als außerhalb verhält und daß sogar die Substanz in den verschiedenen Ringen chemisch etwas verschieden reagierte. An vielen Stellen verraten übrigens auch im Schliff nur kreisrunde Löcher von den Dimensionen der Höfe noch ihr früheres Vorhandensein oder auch hohlen Sphaerolithen ähnliche Gebilde, die aus radialstrahlig geordneten aber nur einen Ring bildenden sehr feinen Fasern bestehen.

Die ockerige Substanz der Höfe scheint nach dem chemischen Verhalten aus Brauneisen zu bestehen oder solches zu enthalten, es dürfte durch Oxydation des in geringer Menge den Flußspat begleitenden Eisenkieses entstanden sein. Die kanariengelbe Sub-

stanz wird von Säuren stark angegriffen und ist, wie ein Vergleich mit dem grade in denselben Stufen auftretenden Uranotil ergab, mit diesem identisch. Wo er in z. T. sphaerolitisch geordneten Fasern die Kugeln erfüllt, liegt c parallel der Längsrichtung; parallel dieser Richtung merklich tiefer gelb als für Schwingungen senkrecht dazu; Brechung und Doppelbrechung kräftig, mit etwas übernormalen, auffallend bunten Farben; in dünnsten Fäserchen nicht mit grauen, sondern stark graublauen Interferenzfarben. Da ein glücklicher Schliff auch etwas gröber körnige Aggregate offenbar desselben Minerals getroffen hatte, ließ sich hier noch folgendes feststellen: Spaltbarkeit nach zwei unter etwa 76° geneigten, anscheinend gleichartigen Flächen mit größerer Vollkommenheit als bei Augit; Ebene der optischen Axen parallel der kurzen Diagonale der Spaltrisse, positive (anscheinend spitze) Bisectrix des großen Axenwinkels parallel der Kante des Spaltprismas; Pleochroismus in diesen Querschnitten nur schwach, parallel a zitronengelb, parallel b hellgraugelb. Danach scheint der Uranotil entgegen den Angaben von Pjanitzky[1]) rhombisch zu sein.

Der an der Pseudomorphosierung sich beteiligende Quarz hat dieselben Eigenschaften wie der begleitende: anscheinend aus Chalzedon hervorgegangen; die Individuen, oft mit auffallend rundlichen Umrissen, zerfallen zwischen gekreuzten Nikols in speichenförmige Felder, die etwas wellig auslöschen; auch Querschnitte von hexagonalem Umriß zerfallen in sechs, etwas zweiaxige Sektoren. Die außerdem in Höhlungen auftretenden größeren bräunlichen Krystalle scheinen eine jüngere Bildung zu sein.

Für die Entstehung dieses Wölsendorfer Flußspates kann man etwa annehmen, daß Fluorwasserstoffhaltige Wässer oder Dämpfe im Gefolge der Granitintrusion aufstiegen, die auch Uran führten. Diese zersetzten das umgebende Gestein unter Bildung von Flußspat, gleichzeitig bildete sich Kieselgel, das die radioaktiven Stoffe adsorbierte und vom Flußspat längs seinen Anwachsflächen eingeschlossen und auch dilut in ihm verteilt wurde. Kam dadurch eine Färbung unter Elektronen-Lockerung zustande, so konnten sich nun die radioaktiven Kerne durch Hofbildung bemerkbar machen. In den Ballen scheinen die radioaktiven Kerne besonders kräftig zu sein, sodaß sie auch leicht Zersetzungsherde werden konnten. Wenn dabei, wie es der Fall zu sein scheint, dauernd Fluor abgespalten wurde, konnte dieses

1) Zeitschr. f. Kryst. 21, 74, 1892.

nach Art eines Katalysators wirken, indem es dauernd kleine Mengen der benachbarten Minerale in Lösung brachte und zu Umsetzungen befähigte, die den inzwischen, etwa durch Temperatur-Abnahme, veränderten chemischen Gleichgewichtsverhältnissen entsprachen. Die Entstehung des Uranotils $CaO . 2UO_2 . 2SiO_2 + 6H_2O$ erscheint verständlich angesichts der Anwesenheit von SiO_2 (in kolloider Form), von Ca und Ur.

Radioaktive Höfe in andern Flußspat-Vorkommen. Unter etwa 20 anderen Vorkommen wurden nur in einem solchen vom Sächsischen Edelleuts-Stollen bei Joachimsthal radioaktive Höfe mit denselben Eigenschaften wie oben beobachtet, aber viel seltener als bei Wölsendorf. Es ist ebenfalls ein sog. Stinkfluß, makroskopisch schwarz und erdig aussehend, sehr kleinkörnig, im Schliff tiefviolett bis undurchsichtig, stellenweise auch farblos. Begleiter sind etwas Karbonat, Kies und anscheinend Kaolin. Die Abmessungen der Ringe verweisen auch hier auf Uran-Abkömmlinge.

In anderen Flußspat-Vorkommen, von Marienberg i. S., von Zinnwald und Schlackenwald wurden keine Höfe beobachtet, da aber nur wenige Stufen untersucht werden konnten, mögen nach den Erfahrungen an dem Wölsendorfer Vorkommen weitere Untersuchungen noch Erfolg haben. Ein Vorkommen mit Höfen aus der „Pfalz“ ist nach seiner Ausbildungsweise wahrscheinlich mit Wölsendorf identisch. Flußspat von Ivigtut in Grönland, der dort den „schwarzen“ Kryolith begleitet und in dem Strutt etwas Ra und Th, Thomson etwas He nachwies, konnte nur in mangelhaften Stücken untersucht werden und erwies sich als frei von Höfen. Des Vorkommens von Höfen im Los-Archipel wurde schon einleitend gedacht; Spuren von Aureolen um Zirkon-Einschlüsse im Flußspat eines Rapakiwi und in Quarzporphyr von Elfdalen wurden schon früher von Johnsen und mir notiert. Bemerkenswert ist, daß der letztere dieselben Einlagerungen auf den Spaltrissen führt wie jener von Wölsendorf, auch ist es auffallend, wie oft dunkelblauer und purpurfarbener Flußspat grade in Begleitung von Mineralen mit seltenen Erden erwähnt wird, die ihrerseits so häufig mit radioaktiven Stoffen zusammen vorkommen.

Versuche, Flußspat durch α-Strahlung zu färben, wurden schon 1907 von mir angestellt, ohne Erfolg. Neuerdings 8 Monate mit Radiumbromid bestrahlte Flußspate von Wölsendorf und zahlreichen anderen Vorkommen erfuhren ebenfalls keine Veränderung; weder wurden farblose gefärbt, noch tieffarbige heller, auch 20-monatige Bestrahlung war vergeblich. Dies ist wohl da-

durch zu erklären, daß die im Flußspat wirksamen Kerne als Uranminerale 100—1000 mal stärker radioaktiv sind als die in Cordierit und anderen gesteinsbildenden Mineralen wirksamen Zirkone usw. (Gudden fand z. B. im Zirkon-Kern pleochroitischer Höfe nur ungefähr 0.04—0.1 % Uran). Selbst also, wenn die Wölsendorfer und Joachimsthaler Flußspate geologisch jung wären, würde die zur Verfügung stehende Bestrahlungszeit kaum ausreichen, mit demselben Präparat wie bei Cordierit Färbungen hervorzurufen.

Höfe im Spinell.

An dem grünen Spinell, der im Cordierit von Bodenmais eingewachsen ist, wurden graue bis schwarze Säume da bemerkt, wo er an den ebenfalls im Cordierit liegenden und in diesem pleochroitische Höfe erzeugenden Zirkon stößt oder ihn umschließt. Die Färbung erscheint nur als eine Aureole ohne scharfe Begrenzung, ihre Breite beträgt nur etwa $^1/_3$ der maximalen Reichweite. Ringe wurden nicht beobachtet.

Auch in einem Geschiebe von Granat-Cordieritgneiß wahrscheinlich finnischen Ursprungs und in einem wesentlich aus Granat bestehenden von der Charlottenburger Chaussée in Berlin kommen solche Aureolen um Zirkon in Spinell vor, sind aber schwächer als bei Bodenmais. Eine Änderung der Brechung in den Aureolen wurde nicht bemerkt. Sie zeigten nach 25′ Erhitzung auf 220° noch keine Abnahme der Färbung, nach 25′ auf 350° war eine verschwunden, eine zweite nur noch schwach, eine dritte noch kräftig; letztere war auch nach 100′ auf 430° und 60′ auf 500° noch erkennbar, verschwand erst nach 25′ auf 750°.

Höfe im Granat.

Licht rötlichbraune Aureolen von geringer Breite (etwa bis $^1/_3$ der größten Reichweite) wurden öfter um Zirkon in Granat finnischer krystallinischer Schiefer beobachtet, so in einem Granat-Kordierit-Biotit-Gneiß von Osterbotten (Kirchspiel Storkyw), in Granatarmem Granitit von Abö; auch in nordischen (vermutlich ebenfalls finnischen) Geschieben scheinen sie öfter vorzukommen, z. B. in dem oben erwähnten Spinellhaltigen Granatgestein von der Charlottenburger Chaussée in Berlin (bei dem auch der begleitende Biotit voll von besonders kräftigen Höfen ist), ferner in verschiedenen Cordieritgneißen und Granulitfindlingen. In allen war der Kern, soweit bestimmbar, Zirkon.

Ganz ähnliche, aber noch etwas schwächere Aureolen wurden auch beobachtet in einem granatreichen Gestein aus dem Eulengrund b. Wolfshau im Riesengebirge, das ich der Güte von Herrn L. Milch verdanke, dagegen zeigt das an Granat, Sismondin, Glimmer und Chlorit reiche Gestein von Querbach in Schlesien scharf abgegrenzte, sehr kleine zirkelrunde Höfe von nur etwa 11 μ Halbmesser um schwarze unbestimmbare Körnchen; nach der starken Änderung der Brechung scheint der Granat im Hof zersetzt: dieser Umstand wie die Unbestimmbarkeit des Kernes macht mir den radioaktiven Ursprung etwas zweifelhaft, obwohl auch Chlorit und Biotit dieses Gesteins durch auffallend intensive und zahlreiche Höfe (um? Orthit) ausgezeichnet sind.

Bestrahlungen von Granat haben bisher nicht sicher zu positiven Ergebnissen geführt.

Höfe in Ainigmatit.

Der Nephelinsyenit von Kangerdluarsuk enthält recht reichlich braungelbe, meist trübe Kryställchen von durchaus Orthit-Habitus (meist nicht mehr doppelbrechend), die da, wo sie sich mit Ainigmatit (und ebenso mit Arfvedsonit) berühren, dunkle Säume in diesen veranlassen (dagegen nicht im Aegirin). Sie sind in dem (an sich schon recht dunklen) Ainigmatit schwärzlich (ähnlich wie in Chlorit), (im Arfvedsonit bräunlich), eine Änderung in der Stärke der Brechung und Doppelbrechung und der Auslöschungsrichtung wurde nicht beobachtet.

Erwähnenswert ist, daß das Gestein auch Flußspat mit violetten Teilen und denselben (hier aber breiteren) Einlagerungen parallel den Spaltflächen wie jener von Wölsendorf enthält, ferner daß auch hier öfter vom Orthit Sprünge ausstrahlen, die benachbarte Körner von Nephelin trotz ihrer verschiedenartigen Orientierung ohne Ablenkung durchsetzen, und wohl auf der Ausdehnung des Orthit beim Verlust seiner Doppelbrechung beruhen. (Sehr gut beobachtet man solche Sprünge auch im Feldspat um Orthit des Syenits vom Plauenschen Grund bei Dresden und zwar schon makroskopisch.)

Folgendes sind die Minerale, in denen bisher mit Sicherheit radioaktive Höfe beobachtet oder nach der künstlich gelungenen Färbung durch α-Strahlen zu erwarten sind:

Steinsalz, Flußspat, Spinell, Granat.

Turmalin (anscheinend zuerst beobachtet von L. van Werveke in Ottrelithschiefer von Viel-Salm, Neues Jahrb. für Min. 1885, I, 230).

Cordierit, Karpholith (nur künstlich).

Glimmer (Biotit, Lithionglimmer, Muskovit).

Hornblenden (Strahlstein, Grünerit, Gemeine Hornblende, basaltische Hornblende (nur künstlich), Glaukophan, Arfvedsonit).

Chlorite.

Ainigmatit.

Eine Reihe weiterer Angaben scheinen der Bestätigung bedürftig. Dahin gehören:

Staurolith. Auch die neuerdings von Angel (Tschermak's Min. Petrogr. Mitt. 35, 113, 1922) beobachteten Färbungen um kohlige Einschlüsse dürften nach freundlicher Mitteilung des Verf. mit radioaktiven Höfen schwerlich etwas zu tun haben. Von dem dort genannten Cyanit gilt dasselbe. Die älteren Angaben über Höfe im Andalusit, wie auch jene von Mennell (Geol. Mag. 7, 15, 1920) bedürfen der Nachprüfung. Dasselbe gilt von den Angaben von Mennel (l. c.), Uhlig[1]), Clementine Wurm[2]), sowie älteren über Höfe im Augit, zumal sie nach Uhlig Durchmesser von 0.03—0.25 mm erreichen sollen. Auch für die von Schürmann[3]) in Titanit um Hornblende, Apatit und Zirkon beobachteten Färbungen fehlt der Nachweis radioaktiven Ursprungs. Auch die nach Whittle in Ottrelith vorkommenden Höfe (Bull. Geol. Soc. America, 4, 150, 1893) sind seither nicht wieder beobachtet.

Grengg[4]) hat den im Orthoklas um Zirkon vielfach vorkommenden und auch von mir schon 1907 beobachteten „Ferrit"-Anhäufungen, die sich in den für die radioaktiven Höfe charakteristischen Abmessungen halten, radioaktiven Ursprung zugesprochen. Ich möchte einen solchen auch sehr wohl für möglich halten; es würde sich dann wohl um eine Zersetzung von Eisenlösungen handeln, die entweder von den den Zirkon meist begleitenden Erzkörnchen oder von den geringen meist im Feldspat vorhandenen Eisenmengen ausgingen und zwar unter dem Einfluß von α-Strahlen. Da wäre es nun aber schwer verständlich, daß solche Ferrithöfe nicht viel mehr um Zirkon in Biotit, Chlorit

1) Uhlig, Habilit. Schr. Bonn 1910, 397.
2) Cl. Wurm, Zentralbl. 1921, 585.
3) Schürmann, Zentralbl. 1921, 486.
4) Zentralbl. 1914, 518.

und Hornblende aufträten, wo doch solche Lösungen wohl stets vorhanden sind. Ferner kann man ganz ähnliche (meist stärkere) Ferrithöfe sehr schön um die Apatite in Teschenit (Theralith) von Boguschowitz beobachten, aber nur soweit sie in Nephelin und seinen Zersetzungsprodukten liegen, während dieselben Apatitkrystalle, soweit sie von der radioaktiv doch so empfindlichen Hornblende umhüllt werden, ohne jeden (auch bloß pleochroitischen) Hof sind. Es wird deshalb nützlich sein, noch nach stärkeren Beweisen für den radioaktiven Ursprung dieser Ferrithöfe zu suchen.

Die Konstitution des Colchicins.

Von

A. Windaus und H. Schiele.

Vorgelegt von A. Windaus in der Sitzung vom 23. März 1923.

Nach den sorgfältigen Untersuchungen S. Zeisels[1]) kommt dem Colchicin, dem Alkaloid der Herbstzeitlose, die Formel $C_{22}H_{25}O_6N$ zu. Zeisel, der als erster das Colchicin in reinem Zustande dargestellt hat, ist auch der erste, dessen Untersuchungen einen Schluß auf die chemische Natur des Alkaloids zulassen; und zwar hat er zunächst zu ergründen versucht, in welcher Weise die 6 Sauerstoffatome und das Stickstoffatom im Molekül gebunden sind. Zu dem Zweck hat er das Verhalten des Colchicins gegenüber verseifenden Mitteln studiert.

Erwärmt man Colchicin mit 0.5 %iger Salzsäure, spaltet es ein Molekül Methylalkohol ab und geht in eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{23}O_6N$, das Colchicein über:

$$C_{22}H_{25}O_6N + H_2O = C_{21}H_{23}O_6N + CH_3OH.$$

Während Colchicin eine fast neutrale Substanz ist, besitzt das Colchicein die Eigenschaften einer schwachen Säure. Sehr wesentlich unterscheidet es sich von Colchicin ferner dadurch, daß es mit Eisenchlorid eine sehr charakteristische Farbenreaktion liefert, die von Zeisel ausführlich beschrieben wird. Zeisel nimmt an, daß das Colchicin der Methylester einer Carbonsäure und das Colchicein die entsprechende freie Carbonsäure sei.

Wird Colchicein mit 15 %iger Salzsäure erhitzt, spaltet es ein Molekül Essigsäure ab und liefert eine Verbindung $C_{19}H_{21}O_5N$, die Trimethylcolchicinsäure:

$$C_{21}H_{23}O_6N + H_2O = C_{19}H_{21}O_5N + CH_3COOH,$$

die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren Salze zu bilden vermag. Zeisel glaubt deswegen,

1) Zeisel, M. 7, 567 (1886).

daß ein an einer Aminogruppe haftender Acetylrest bei der Verseifung abgespalten worden ist; die Aminogruppe selbst ist primär, wie sich aus dem Verhalten der Trimethylcolchicinsäure bei der erschöpfenden Methylierung ergibt.

Die Trimethylcolchicinsäure enthält noch 3 Methoxylgruppen; denn sie spaltet beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure 3 Moleküle Methyljodid ab und liefert eine Colchicinsäure, deren Reindarstellung nicht gelungen ist. Dagegen ist Zeisel[1]) die Rückverwandlung der Trimethylcolchicinsäure in Colchicein und Colchicin geglückt.

Durch diese Versuche glaubt Zeisel die Funktion der 6 Sauerstoffatome und des Stickstoffatoms aufgeklärt zu haben und will die Formel des Colchicins in folgender Weise auflösen:

$$C_{22}H_{25}O_6N = (CH_3O)_3[C_{15}H_9]\begin{matrix}-NH\,CO\,CH_3\\-CO\,O\,CH_3.\end{matrix}$$

Während der Nachweis der Methoxylgruppen und der N-Acetylgruppe im Colchicein sicher erbracht ist, bestehen Bedenken gegen die Annahme einer Carboxylgruppe in dieser Verbindung. Vorsichtiger ist es das Colchicein folgendermaßen zu formulieren:

$$(CH_3O)(C_{16}H_9O)\begin{matrix}-NH\,CO\,CH_3\\-OH.\end{matrix}$$

Die Enolgruppe.

Die seit dem Erscheinen der Zeisel'schen Arbeiten gesammelten Erfahrungen über das Verhalten von Aldoenolen (Oxymethylenverbindungen) und Ketoenolen weisen auf die Zugehörigkeit des Colchiceins zu dieser Stoffklasse hin, in erster Linie ist die Farbreaktion mit Eisenchlorid hervorzuheben, die sich wohl bei Phenolen und Enolen, nicht aber bei Carbonsäuren findet. Gegen ein Phenol und für ein Enol spricht besonders die leichte Verseifbarkeit des entsprechenden Methyläthers, des Colchicins. Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, daß im Colchicein die Enolform eines β-Diketons oder eines β-Ketoaldehyds vorliegt.

$$(CH_3O)_3\left(C_{13}H_8\right)\begin{cases}-NH\,CO\,CH_3\\-CO\\\;\;|\\\;\;CH\\\;\;\|\\-COH\end{cases} \quad \text{oder} \quad (CH_3O)_3\left(C_{13}H_8\right)\begin{cases}NH\,CO\,CH_3\\-CO\\\;\;|\\-C\\\;\;\|\\\;\;CH\,OH.\end{cases}$$

1) Zeisel M. 9, 866 (1888).

Eine Stütze für die Richtigkeit dieser Auffassung liefert ferner das Verhalten der Trimethylcolchicinsäure gegenüber Acylierungsmitteln [1]).

Schüttelt man Trimethylcolchicinsäure mit Natronlauge und Benzoylchlorid, oder läßt man auf eine Lösung von Trimethylcolchicinsäure in Pyridin Benzoylchlorid einwirken, entsteht ein Dibenzoylderivat:

$$(CH_3O)_3 \left| C_{13}H_8 \right| \begin{array}{l} -NH\,CO\,C_6H_5 \\ -CO \\ \quad | \\ -C = CHO.CO\,C_6H_5, \end{array}$$

das keine Eisenchloridreaktion mehr gibt. Es enthält also augenscheinlich den einen Benzoylrest am Stickstoff, den anderen am Sauerstoff der Enolgruppe gebunden. Bei vorsichtiger Verseifung läßt sich der am Sauerstoff haftende Benzoylrest abspalten, während der N-Benzoylrest erhalten bleibt; man kommt auf diese Weise zur N-Benzoyl-trimethylcolchicinsäure,

$$(CH_3O)_3 \left| C_{13}H_8 \right| \begin{array}{l} -NH\,CO\,C_6H_5 \\ -CO \\ \quad | \\ -C = CH\,OH, \end{array}$$

die wieder saure Eigenschaften hat und mit Eisenchlorid eine intensive dunkelgrüne Farbreaktion liefert. Ebenso lassen sich mit Benzolsulfochlorid analoge Derivate herstellen. Das Disubstitutionsprodukt ist noch aus einem anderen Grunde bemerkenswert. Man erhält es nämlich beim Behandeln von Trimethylcolchicinsäure mit Pyridin und Benzolsulfochlorid in zwei stereoisomeren Formen, die bei der Verseifung beide dieselbe N-Benzolsulfo-trimethylcolchicinsäure liefern.

Wäre Trimethylcolchicinsäure, wie Zeisel annimmt, eine Carbonsäure, so müßte deren Carboxyl mit der Sulfosäuregruppe unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids reagiert haben, das Auftreten von Isomeren hierbei wäre unverständlich. Ist Trimethylcolchicinsäure dagegen eine Oxymethylenverbindung, so steht die Bildung von cis-trans isomeren Säurederivaten durchaus mit bekannten Tatsachen in Übereinstimmung.

Während es auf dem eben beschriebenen Wege möglich gewesen ist, das fünfte Sauerstoffatom als Enol-Sauerstoff zu cha-

---

1) Windaus, Sitzungsber. d. Heidelberg. Akademie der Wissensch. 1911, 2. Abhandlg. S. 3.

rakterisieren, ist es uns nicht gelungen die Funktion des sechsten Sauerstoffatoms in der Trimethylcolchicinsäure sicher festzustellen. Ist unsere Hypothese richtig, daß Colchicein und Trimethylcolchicinsäure Enole von β-Diketonen oder β-Ketoaldehyden seien, muß das sechste Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe angehören. Aber gegenüber typischen Ketonreagentien wie Hydroxylamin und Semicarbazid sind Colchicein und Trimethylcolchicinsäure indifferent. Hier ist eine bedauerliche Lücke in unserer Beweisführung.

Es ist nun weiter die Frage zu beantworten, ob im Colchicein das Enol eines β-Diketons oder eines β-Ketoaldehyds vorliegt. Die Entscheidung hierüber liefert das Ergebnis einiger Oxydationsversuche am Colchicein.

a) Verhalten des Colchiceins gegen Brom in Eisessig.

Kocht man Colchicein mit Eisessig und Brom, so werden nicht nur 3 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt, sondern gleichzeitig wird ein Sauerstoffatom addiert [1]). Das entstehende Reaktionsprodukt, die sehr schön kristallisierte Tribromcolchiceinsäure $C_{21}H_{20}O_7NBr_3$, gibt nicht die Eisenchloridreaktion des Colchiceins; sie ist bestimmt eine Carbonsäure, denn sie spaltet beim Erhitzen auf etwa 230—240° (ihr Zersetzungspunkt liegt beim schnellen Erhitzen bei 268°) Kohlendioxyd ab; dadurch unterscheidet sie sich vom Colchicein, das bei der gleichen Temperatur, die weit über seinem Schmelzpunkt liegt, keine Spur von Kohlendioxyd abgibt. Die in der Tribromcolchiceinsäure nachgewiesene Carboxylgruppe, die unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff entstanden ist, kann nur aus einer Aldehydgruppe hervorgegangen sein:

$$C_{21}H_{23}O_6N + O + 3Br_2 = C_{21}H_{20}O_7NBr_3 + 3HBr.$$

b) Verhalten des Colchiceins gegen Jod in Kalilauge.

Noch auf einem anderen Wege ist der Nachweis des Vorhandenseins einer Aldehydgruppe, bezw. Oxymethylengruppe geführt worden. Wird Colchicein in schwach alkalischer Lösung mit einer Jodjodkaliumlösung versetzt [2]), entsteht in glatter Reaktion eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_5NJ$, das N-Acetyljodcolchinol, das sich vom Colchicein $C_{21}H_{23}O_6N$ dadurch unterscheidet, daß eine CHO-Gruppe des letzteren durch Jod ersetzt

1) Windaus, Sitzungsber. d. Heidelberg. Akadem. d. Wiss. 1919, 16. Abhandlg., S. 4.

2) Windaus, Sitzungsber. d. Heidelberg. Akadem. d. Wiss. 1914, 18. Abhandlg., S. 7.

ist. Das N-Acetyljodcolchinol gibt nicht mehr die Eisenchloridreaktion des Colchiceins, die auch nicht beim Ersatz des Jods durch Wasserstoff wiederkehrt.

Zur Deutung dieser überraschenden Reaktion läßt sich eine Arbeit Claisens[1]) heranziehen, in der gezeigt wird, daß Oxymethylenkampher mit Brom und Kalilauge in Monobromkampher übergeht. Auch Brühl[2]) hat ähnliche Beobachtungen veröffentlicht. Durch diesen Befund erhalten wir eine Bestätigung des Vorhandenseins einer Aldehyd- bezw. Oxymethylengruppe und werden es nunmehr für sehr wahrscheinlich halten, daß im Colchicein die Enolform eines β-Ketoaldehyds vorliegt. Den Vorgang des Ersatzes der Aldehydgruppe durch Jod können wir dann in genauer Analogie zur Formulierung Claisens folgendermaßen schreiben:

$$(CH_3O)_3\left\{C_{13}H_8\right\}\begin{cases}-NHCOCH_3\\ -CO\\ \quad|\\ -C=CHOH\end{cases} \qquad (CH_3O)_3\left\{C_{13}H_8\right\}\begin{cases}-NHCOCH_3\\ -CO\\ \quad|\\ -CHJ\end{cases}$$

Colchicein N-Acetyljodcolchinol.

Es muß aber hervorgehoben werden, daß eine volle Analogie im Verhalten des Oxymethylenkamphers und des Colchiceins nicht besteht. So wirkt Ammoniak auf sie ganz verschieden ein, der Oxymethylenkampfer gibt ein Amid, das Colchicein ein Ammoniumsalz. Besonders auffallend ist aber folgendes: Während der bei der Einwirkung von Brom oder Jod auf Oxymethylenkampher entstehende Brom- bezw. Jodkampher erwartungsgemäß die Eigenschaften eines Ketons besitzt, ist das N-Acetyljodcolchinol sicherlich kein Keton mehr, es verhält sich vielmehr wie ein Phenol, es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Kalilauge und wird aus seinen Salzen durch Kohlendioxyd wieder frei gemacht, es ist leicht acetylierbar und methylierbar. Wie unten gezeigt wird, ist das N-Acetyljodcolchinol (s. Formel IV am Schluß der Arbeit) tatsächlich ein kompliziertes Derivat eines o-Jodphenols. Der Übergang des Colchiceins in das N-Acetyljodcolchinol kann also wohl durch folgendes Formelbild wiedergegeben werden:

---

1) A. 281, 345 (1894).

2) B. 37, 2156 (1904); Brühl hat aus Oxymethylenkampher mit Jod und Kalilauge 0,0-Dijodkampher erhalten.

$C_{14}H_{19}O_4N$ — C — C, CH, HC, $C{=}CHOH$, $C{=}O$
Colchicein

⇄

$C_{14}H_{19}O_4N$ — C — C, CH, HC, C—CHO, C—OH

→

→ $C_{14}H_{19}O_4N$ — C — C, CH, HC, J, OH
N-acetyl-jodcolchinol.

Nach dieser Auffassung besitzt das Colchicein nahe Beziehungen zu aromatischen o-Oxyaldehyden; und das steht auch in Übereineinstimmung mit seinem chemischen Verhalten. Es ist charakteristisch für Colchicin und seine Derivate, daß die wenig gefärbten alkoholischen oder wässrigen Lösungen dieser Verbindungen auf Zusatz von konz. Salzsäure tief gelb werden. Dieser Farbenumschlag wird bedingt durch die Bildung von Additionsprodukten, die in einzelnen Fällen isoliert worden sind; so gibt die Trimethylcolchicinsäure beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff ein schwer lösliches tief gelbes Dihydrochlorid. Auch mit Kalilauge färben sich Colchicin und seine Derivate tief gelb. Ein ganz analoges Verhalten wird für Oxyaldehyde beschrieben. Salicylaldehyd löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol oder Eisessig mit gelber Farbe; auch mt wässriger Kalilauge gibt er eine tiefgelbe Färbung, vom Naphtolaldehyd ist ein Hydrobromid beschrieben, auch Anisaldehyd und Piperonal geben gelbe Anlagerungsverbindungen mit Chlorwasserstoff und mit Trichloressigsäure.

Auch gegenüber Jod und Kalilauge verhalten sich aromatische o- und p-Oxyaldehyde ebenso wie Colchicein; so liefert z. B. der β-Naphthol-α-aldehyd unter diesen Bedingungen β-Jod-α-naphthol; die m-Oxyaldehyde zeigen dagegen die Abspaltung der Aldehydgruppe und ihren Ersatz durch Jod nicht.

Eine völlige Analogie besteht aber auch hier nicht. So hat die Dakin'sche Reaktion, nach welcher mittels Wasserstoffperoxyd

die Aldehydgruppe aromatischer o-Oxyaldehyde durch Hydroxyl ersetzt werden kann, beim Colchicein versagt. Der wichtigste Unterschied zwischen Colchicein und aromatischen o-Oxyaldehyden besteht aber darin, daß Colchicein bei der Methylierung einen leicht verseifbaren Enol-methylaether und keinen Phenol-methylaether liefert und daß es mit Aldehydreagentien wie Hydroxylamin nicht in Reaktion tritt.

Das Kohlenstoffskelet des Colchicins.

Wir wenden uns nun Versuchen zu, die uns Aufschluß über das Kohlenstoffskelet des Colchicins geben sollen. Dafür haben hauptsächlich Untersuchungen über das Verhalten des Colchicins gegenüber Oxydationsmitteln gedient.

a) Nachweis dreier verschiedener Sechsringe im Colchicin.

Wird Colchicin, Colchicein, Trimethylcolchicinsäure oder N-acetyljodcolchinol energisch mit heißer Kaliumpermanganatlösung oxydiert, entsteht in allen Fällen dasselbe Oxydationsprodukt, die 3. 4. 5. Trimethoxy- 1. 2. phthalsäure; hierdurch ist die Gruppierung

H_3OC
H_3CO
H_3CO

im Colchicin nachgewiesen.

Werden dagegen vor der Oxydation die Methoxylgruppen verseift und wird die gebildete Colchicinsäure

$$(OH)_3 \left\{ C_{13}H_8 \right\} \begin{array}{l} -NH_2 \\ -CO \\ \;\;| \\ -C = CH\,OH \end{array}$$

mit Kaliumpermanganat behandelt, wird fast das ganze organische Material zerstört, und es hinterbleibt nur Oxalsäure und etwas Bernsteinsäure.

Noch anders verläuft der Vorgang, wenn man vor der Oxydation durch eine Ätzkalischmelze nicht nur die Methoxylgruppen verseift, sondern auch Ammoniak abspaltet. Hierbei wird — vermutlich aus einem Dihydro-aminobenzolderivat — ein echtes aromatisches Gebilde erzeugt; denn die nunmehr folgende Oxydation

mit Kaliumpermanganat liefert verschiedene Carbonsäuren des Benzols, vor allem Terephtalsäure und Trimellithsäure[1]). Damit ist es wahrscheinlich gemacht, daß außer dem oben erwähnten Trimethoxy-benzolring noch ein zweiter, partiell hydrierter Benzolring mit folgender Gruppierung

bezw.

im Colchicin vorgebildet ist.

Durch passende Änderung der Versuchsbedingungen gelingt es noch einen dritten, von den beiden ersten verschiedenen Benzolring im Molekül des Colchicins nachzuweisen.

Oben ist gesagt worden, daß das N-Acetyljodcolchinol $C_{20}H_{22}O_5NJ$ (Formel IV) phenolartigen Charakter besitze. Und in der Tat läßt sich das Phenolhydroxyl leicht mit Diazomethan oder Dimethylsulfat veräthern. In dem gebildeten N-Acetyljodcolchinolmethyläther $C_{21}H_{24}O_5NJ$ (Formel V) ist die neu entstandene Methoxylgruppe gegenüber heißer Salpetersäure sehr beständig. Unterwirft man den N-Acetyljodcolchinol-methyläther der Oxydation erst mit Salpetersäure und dann mit heißer Kaliumpermanganatlösung, werden Ring 1 (Trimethoxybenzolring) und Ring 2 (Dihydro-amino-benzolring) zerstört. Erhalten bleibt dagegen ein dritter Ring, der durch die Methylierung der Phenolgruppe gegen oxydierende Einwirkungen sehr widerstandsfähig geworden ist. Er findet sich unter den Reaktionsprodukten in Form einer Jodmethoxy-o-phtalsäure; in dieser steht die Methoxylgruppe in der 4-Stellung; denn die Jod-methoxy-phtalsäure läßt sich mit Zinkstaub und Essigsäure zur 4-Methoxy-phtalsäure reduzieren. Die Stellung des Jodatoms ist noch nicht endgültig ermittelt, vermutlich befindet es sich in der 5-Stellung. Die Jodmethoxy-phtalsäure hat also wahrscheinlich die Formel einer 4-Methoxy-5-jod-benzol-1,2-dicarbonsäure und entstammt einem dritten im Colchicin vorgebildeten Ringe:

J
OCH₃ bezw. OCH₃
J

Durch einen weiteren hier gleich zu beschreibenden Oxydationsversuch haben wir auch einen Anhaltspunkt über die Stellung des

1) Windaus, Sitzungsber. d. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 1914, 18. Abh. S. 5.

Stickstoffatoms zum Ring 3 des Colchicin-moleküls erhalten. Wird der N-Acetyl-jod-colchinol-methyläther durch Reduktion mit Zinkstaub in den N-Acetyl-colchinol-methyläther $C_{21} H_{25} O_5 N$ (Formel VI) übergeführt, und dieser letztere energisch mit konzentrierter Salzsäure behandelt, erfolgt die Verseifung von Methoxylgruppen leichter am Ring 1 als am Ring 3; bei der nun folgenden Oxydation mit Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure wird Ring 1 und 2 zerstört, und als Reaktionsprodukt erhält man das 4-Methoxy-o-phtalimid, das aus dem Ring 3 hervorgegangen ist.

Von den im N-Acetyl-colchinol-methyläther $C_{21} H_{25} O_5 N$ nachgewiesenen 3 Ringen

I. H_3CO, H_3CO, H_3CO (Benzolring) II. NH CO CH_3 (Ring) III. C—N, O CH_3 (Benzolring)

enthalten der Trimethoxy-benzolring I: 9 Kohlenstoffatome, der N-Acetyl-amino-dihydrobenzolring II: 8 Kohlenstoffatome, der Methoxy-benzolring III: 7 Kohlenstoffatome, zusammen 24 Kohlenstoffatome, der N-Acetyl-colchinol-methyläther enthält aber nur 21 Kohlenstoffatome. Die 3 Ringe können also nicht selbständig vorhanden sein, sondern müssen mehrere Kohlenstoffatome gemeinsam enthalten, d. h. miteinander kondensiert sein, und zwar müssen alle 3 miteinander kondensiert sein. Wären nur 2 kondensiert und einer selbständig, hätte das entstehende Gebilde immer noch 22 Kohlenstoffatome, das ist eines mehr als der N-Acetyl-colchinol-methyläther enthält. Sind alle 3 Ringe kondensiert, würde der Stoff 20 Kohlenstoffatome haben und die Formel $C_{20} H_{23} O_5 N$ besitzen. In Wirklichkeit kommt aber dem N-Acetyl-colchinol-methyläther die Formel $C_{21} H_{25} O_5 N$ zu, er ist also das nächst höhere Homologe des erwarteten Stoffes $C_{20} H_{23} O_5 N$. Da alle 3 Ringe kondensiert sein müssen, haben wir es mit einem Anthracen- oder Phenanthrenderivat zu tun, für das die folgenden Formeln noch in Betracht kommen; die Methylgruppe ist hierbei an den Ring 2 gesetzt worden; denn säße sie an Ring 1 oder 3, müßten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht Derivate einer Phtalsäure, sondern einer Tricarbonsäure aus Ring 1 und 2 entstehen.

CH_2
H_3CO 1 2 3 OCH_3
H_3CO
H_3CO C
CH_3 NH—CO CH_3

bezw.

CH_3
CH
H_3CO OCH_3
H_3CO
H_3CO CH
NH—CO CH_3

oder:

CH_2
H_3CO 1 2 C—CH_3
NH-CO CH_3
H_3CO
H_3CO 3
OCH_3

bezw.

CH_3
CH
H_3CO CH-NH-CO CH_3
H_3CO
H_3CO
OCH_3

Außerdem ist in allen Fällen im Ring I auch die Anordnung möglich:

CH_3
H_3CO CH
H_3CO CH—NH—CO CH_3
H_3CO
OCH_3

Die hier gegebenen Ableitungen bedürfen aber dringend weiterer Stützen, und vor allem bleibt zu entscheiden, ob ein Anthracen- oder Phenanthrenring im Colchicin vorhanden ist. Auch hier haben wieder Abbaureaktionen gute Dienste geleistet.

b) Abbau des Colchicins zu Dihydronaphtalinderivaten.

Wird die N-Benzoyl-trimethylcolchicinsäure $C_{26}H_{25}O_6N$ einer schonenden Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, indem man die Reaktion bei 0 Grad vor sich gehen läßt, kann man zwei Oxydationsprodukte isolieren, die beide je 3 Kohlenstoffatome

weniger enthalten als das Ausgangsmaterial[1]). Die beiden Stoffe, die hierbei entstehen, sind N-Benzoylcolchid $C_{23} H_{23} O_6 N$ (Formel VII) und N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid $C_{23} H_{21} O_7 N$ (Formel IX) genannt worden. Beide geben keine Eisenchloridreaktion mehr, besitzen also nicht mehr die charakteristische Gruppe des Colchiceins. Sie enthalten aber noch die 3 Methoxylgruppen des 1. Ringes, denn bei weiterer Oxydation entsteht aus ihnen die 3, 4, 5-Trimethoxy-o-phtalsäure. Das N-Benzoylcolchid ist eine neutrale Verbindung, ohne Wirkung auf Lackmuspapier. Es stellt wahrscheinlich ein Lakton dar, das zwar nicht von wässriger Kalilauge aufgespalten wird, sich aber in alkoholischer Kalilauge viel leichter löst als in Alkohol. Die weitere Oxydation hat den Beweis erbracht, daß die Alkoholgruppe der entsprechenden Oxysäure eine primäre ist. Beim trocknen Erbitzen zerfällt es in Benzamid und eine Verbindung $C_{16} H_{16} O_5$, das Trimethoxy-homonaphtid (Formel VIII)

$$C_{23} H_{23} O_6 N = C_6 H_5 CO NH_2 + C_{16} H_{16} O_5.$$

Da in diesem die Art der Bindung sämtlicher Sauerstoffatome bekannt ist, läßt sich seine Formel auflösen in:

$$(CH_3 O)_3 \left\{ C_{11} H_5 \right\} \begin{matrix} -CO \\ \quad \\ -CH_2 \end{matrix} \!\!> O.$$

Es leitet sich also von einem Kohlenwasserstoff $C_{11} H_{10}$, allgemein $C_n H_{2n-12}$ ab, der Formel für die homologen Naphtalinkohlenwasserstoffe. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen des vorigen Abschnitts ergibt es sich, daß das Trimethoxy-homonaphtid ein Naphtalinderivat ist. Da das N-Benzoylcolchid gegen Oxydationsmittel viel weniger beständig ist als das Trimethoxy-homonaphtid, liegt die Vermutung sehr nahe, in ihm ein N-Benzoyl-dihydro-aminonaphtalinderivat zu sehen. Zugleich wird damit die Erklärung für die leichte Abspaltbarkeit des Benzamids aus dem N-Benzoylcolchid gegeben, die in der Neigung des Dihydronaphtalinringes, in ein aromatisches Gebilde überzugehen, begründet liegt. Wir können folgende Formulierung für die beiden Stoffe schreiben:

$$(H_3 CO)_3 \left\{ C_{10} \right\} \begin{matrix} -CH_3 \\ -CH_2 \\ -CO \end{matrix} > O \qquad (H_3 CO)_3 \left\{ C_{10}\,H_2 \right\} \begin{matrix} -NH\,COC_6 H_5 \\ -CH_3 \\ -CH_2 \\ -CO \end{matrix} > O$$

Trimethoxy-homonaphtid N-Benzoylcolchid,

1) Windaus, Sitzungsber. d. Heidelbg. Akad. d. Wiss. 1911, 2. Abhandlg. S. 11.

und ersehen daraus, daß Ring I und II zusammen verblieben sind, während der Ring III, an dem die charakteristische die Eisenchloridfarbenreaktion liefernde Gruppierung sitzt, zum Laktonring oxydiert ist.

Noch mehr aber sagt das Verhalten des anderen Oxydationsproduktes aus, des N-Benzoyl-colchinsäureanhydrids. Dieses unterscheidet sich vom N-Benzoyl-colchid nur dadurch, daß zwei Wasserstoffatome des letzteren durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind. Das N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid ist das Anhydrid einer Dicarbonsäure, deren Anhydridgruppe aus der Laktongruppe des Colchids hervorgegangen ist:

$(H_3CO)_3$ [Ring] H_2 [Ring] —NH CO C_6H_5, —CH_3, —CO, —CO >O.

Reduziert man das N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig, so werden 2 Atome Wasserstoff und 1 Molekül Wasser aufgenommen, und man erhält einen Stoff von der Formel C[illegible] H[illegible] O[illegible] N, die Dicarbonsäure eines Tetrahydronaphtalinderivats

$(H_3CO)_3$ [Ring] H_4 [Ring] —NH CO C_6H_5, —CH_3, —COOH, —COOH.

Auch das Tetrahydroderivat ist gegen Oxydationsmittel weit beständiger als das Ausgangsmaterial, das Dihydroderivat. Aus der Zusammensetzung wie aus dem Verhalten des N-Benzoyl-colchids und des N-Benzoyl-colchinsäureanhydrids kann man also mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß es sich um Dihydronaphtalinderivate handelt.

Kocht man das N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid oder sein Reduktionsprodukt C[illegible] H[illegible] O[illegible] N mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, so werden 3 Moleküle Methyljodid und 1 Molekül Kohlensäure abgespalten, außerdem 1 Molekül Wasser; es entsteht eine Verbindung C[illegible] H[illegible] O[illegible] N (Formel X), die gegen Lackmus neutral reagiert und als ein Anhydrid aufzufassen ist; und zwar kann die Anhydridbildung nur erfolgt sein zwischen dem übriggebliebenen Carboxyl und einem aus der Verseifung hervorgegangenen Phenolhydroxyl. Da Carboxyl- und Methoxylgruppen an verschiedenen Ringen sitzen, muß bei der Anhydridbildung eine Brücke von dem einen zum anderen Ring geschlagen sein. Das geschieht aber bei Naphtalin-Derivaten nur dann, wenn die beiden Gruppen in peri-

Stellung zueinander stehen wie Sachs[1] in einer ausführlichen Untersuchungsreihe festgestellt hat;

O—CO.

Da nun die beiden Carboxylgruppen aus dem wegoxydierten 3. Ring hervorgegangen sind, so müssen die Angriffsstellen des 3. Rings wie folgt

gesessen haben, d. h. im Colchicin ist nicht ein Anthracen-, sondern ein Phenanthrenring vorgebildet. Es folgt aber noch weiter, daß durch die Anhydridbildung auch die Stellung der 3 Methoxylgruppen am Ring I festgelegt wird. Wir können also für das N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid folgende Strukturformel schreiben:

H_3CO —NH COC_6H_5 —CH_3 H_2 H_3CO H_3CO CO OC—O

oder noch genauer, da, wie wir oben gesehen haben, die Stellung der Stickstoffseitenkette zum wegoxydierten 3. Ring feststeht:

CH_3 H_3CO —$NHCOC_6H_5$ H_3CO H_3CO CO OC—O.

---

1) A. 365, 53 (1909). In unserem Falle handelt es sich allerdings um ein Tetrahydro-naphthalinderivat.

Auch hier soll indessen hervorgehoben werden, daß die gegebene Formulierung nicht frei von Bedenken ist; 2 Schwierigkeiten seien erwähnt: 1. Die Bildung der primären Alkoholgruppe in der dem N-Benzoyl-colchid zugrunde liegenden Oxysäure. Ein Versuch, den Reaktionsmechanismus zu deuten, ist der folgende:

1) CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<{CH_3 \atop NH\text{-}COC_6H_5}$; —OH; CHO → 2) CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<{CH_3 \atop NH\text{-}COC_6H_5}$; CO OH; CH OH; CO OH; COH; CO OH →

→ 3) CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<{CH_3 \atop NH—COC_6H_6}$; CO; O; CH; COOH; COH; CO OH.

Vielleicht bildet sich aus 3):

CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<{CH_3 \atop NH—COC_6H_5}$; CO; O; CH; CO—CO OH,

das in alkalischer Lösung in Oxalsäure und das primäre Lakton zerfällt. Oxalsäure ist stets nachzuweisen.

2. Die Kohlendioxydabspaltung bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid. Hierbei entsteht zuerst die Tetrahydroverbindung:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH_2 \\
H_3CO \qquad\qquad C < {CH_3 \atop NH-COC_6H_5} \\
H_3CO \qquad\qquad CH-CO\,OH \\
\quad H_3CO \quad CH \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad CO\,OH
\end{array}
$$

und durch Verseifung:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad CH_2 \\
HO \qquad\qquad C < {CH_3 \atop NHCOC_6H_5} \\
HO \qquad\qquad CH-CO\,OH \\
\quad OH \quad CH \\
\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad CO\,OH.
\end{array}
$$

Daß dieser Stoff so leicht ein Molekül Kohlendioxyd abspaltet, ist nicht leicht verständlich.

c) Abbau des Colchicins zum Tetramethoxy-methyl-phenanthren und Methylphenanthren.

Nach den von uns entwickelten Vorstellungen haben wir es also im N-Acetyl-amino-colchinol-methyläther mit einem N-Acetyl-amino-dihydro-methyl-tetramethoxy-phenanthren zu tun:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH_2 \\
H_3CO \qquad\qquad C < {CH_3 \atop NHCO\,CH_3} \\
H_3CO \\
\quad H_3CO \\
\qquad\qquad\qquad\qquad OCH_3.
\end{array}
$$

Wenn dies zutrifft, sollte es möglich sein, diese Verbindung in das Tetramethoxy-methyl-phenanthren und das Methylphenanthren selbst überzuführen. Um dies zu erreichen, sind wir folgendermaßen vorgegangen.

Der N-Acetyl-jod-colchinol-methyläther $C_{21}H_{24}O_5NJ$ — der, wie schon erwähnt, 4 Methoxylgruppen trägt, 3 davon am Ring I, die 4. am Ring III — läßt sich, wie ebenfalls schon erwähnt, leicht reduzieren zu einer halogenfreien Substanz, dem N-Acetyl-colchinol-methyläther $C_{21}H_{25}O_5N$ (Formel VI). Dieser wird durch Kochen mit methylalkoholischer konzentrierter Salzsäure verseift

und liefert dabei das chlorwasserstoffsaure Salz des entsprechenden Amins, das sich leicht durch Schütteln mit Alkali in das freie Amin, den Colchinol-methyläther $C_{19}H_{23}O_4N$ (Formel XI) verwandeln läßt[1]). Dieser enthält 4 Methoxylgruppen und eine Aminogruppe. Für den weiteren Abbau handelt es sich zunächst darum, diese letztere zu entfernen. Zu dem Zweck wurde der Hofmann'sche Abbau durchgeführt. Hierbei erhält man über das jodwasserstoffsaure Salz des sekundären und tertiären Amins hinweg das quartäre Ammoniumjodid und -Hydroxyd. Das Hydroxyd, welches die Zusammensetzung $C_{22}H_{31}O_5N$ besitzt, spaltet beim Erhitzen im Vacuum lebhaft Trimethylamin und Wasser ab:

$$C_{22}H_{31}O_5N = (CH_3)_3N + H_2O + C_{19}H_{20}O_4,$$

und geht über in einen Stoff der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_4$ (Formel XII). Dieser ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien und reagiert vollkommen neutral. Die Bindungsweise der 4 Sauerstoffatome ist bekannt, sie gehören den 4 Methoxylgruppen an, wie eine Methoxylbestimmung bestätigt.

Das Tetramethoxy-methyl-phenanthren, wie wir den Stoff nennen wollen, indem wir die vorhin gewonnenen Resultate sogleich für die Namengebung verwerten, ist in der Literatur nicht bekannt. Es kristallisiert aus heißem Methylalkohol in prächtigen sechsseitigen Tafeln, die sich zu großen Einzelexemplaren heranzüchten lassen, sein Schmelzpunkt liegt bei 111°.

Während in den vorhergehenden Stoffen noch das Dihydroringsystem vorhanden ist, hat das Tetramethoxy-methyl-phenanthren rein aromatischen Charakter; und die leichte Abspaltbarkeit des Trimethylamins und des Wassers, die teilweise schon beim bloßen Erwärmen des quartären Hydroxyds auf dem Wasserbad vor sich geht, findet ihre Erklärung in der Neigung des Dihydroringsystems in ein vollkommen aromatisches Ringgefüge überzugehen.

Die Formel $C_{19}H_{20}O_4$ läßt sich auflösen in:

$$(CH_3O)_4(C_{15}H_8).$$

Es liegt also dem Tetramethoxy-methyl-phenanthren ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$, allgemein C_nH_{2n-18} zugrunde, das ist, wie erwartet, die Formel der homologen Phenanthren-Reihe.

Auch der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ selbst hat sich durch noch weitergehenden Abbau erhalten lassen. Zu dem Zweck wird das Tetramethoxy-methyl-phenanthren zunächst durch Kochen mit

---

1) Windaus, Sitzungsber. d. Heidelberg. Akad. d. Wiss. 1919, 16. Abhandlg. S. 5/6.

konzentrierter Jodwasserstoffsäure energisch verseift, wobei 4 Moleküle Methyljodid abgespalten werden. Der entstandene phenolartige Stoff wird sodann, ohne in reinem Zustande isoliert zu werden, mittels Zinkstaubdestillation energisch reduziert. Als Destillat erhält man hierbei ein hellgelbes, leicht in Petrolaether lösliches Öl, das wundervolle Fluorescenzerscheinungen zeigt. Aus ihm das gesuchte Methyl-phenanthren krystallisiert zu gewinnen hat sehr viel Mühe und Geduld erfordert; schließlich ist es aber durch mehrmals wiederholte fraktionierte Sublimation gelungen den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ in reinem Zustande zu erhalten; er schmilzt bei 88°, ähnelt in seinen physikalischen Eigenschaften dem Phenanthren und gibt richtige Analysenzahlen. Nach unseren Deduktionen muß er die Formel eines 9-Methyl-phenanthrens (Formel XIII) besitzen. Dieses Methyl-phenanthren ist bisher leider unbekannt und scheinbar nicht ganz leicht synthetisch zu bereiten. Wir wollen seine Synthese versuchen.

Methylengruppe.

Auf Grund der beschriebenen Versuche können wir dem Colchicin die Konstitutionsformel Ia oder Ib erteilen, in der vielleicht die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 6 und 7 mit einander zu vertauschen sind.

```
                 CH        CH2
                                      CH3
  H3 COC2 //1 \ C / 10 \ 9C <
         |      ||        |   NH CO CH3
  H3 COC3      C          C
         \\4  /  \      /  \\
   H3 COC          C       8CH
                   ||       |
                  HC5      7C = CH O CH3
                     \ 6  /
                       CO
                      I a
```

oder

```
                          CH3
                           |
                 CH       CH
  H3 COC //   \ C /    \ CH—NH CO CH3
         |      ||        |
  H3 COC       C          C
         \\   /  \      /  \\
   H3 COC          C        CH
                   ||       |
                  HC        C = CH O CH3
                     \    /
                       CO
                      I b
```

Von diesen Formeln enthält I a eine reaktionsfähige Methylengruppe, I b nicht. Eine reaktionsfähige Methylengruppe ist im Colchicin aber tatsächlich vorhanden; denn wie Zeisel gefunden hat, geht Colchicin $C_{22}H_{25}O_6N$ bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Oxycolchicin $C_{22}H_{23}O_7N$ (Formel XIV) über, ein Vorgang, der ganz der Oxydation des Tetralins zu α-Tetralon entspricht. Wir werden also dem Colchicin die Formel I a zuerkennen, die mit seinem Verhalten am besten übereinstimmt und nur keine einfache Deutung für die oxydative Bildung der Bernsteinsäure zuläßt.

Zum Schluß wollen wir für die wichtigsten Abbauprodukte des Colchicins die wahrscheinlichsten Formeln hinschreiben:

CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<^{CH_3}_{NH\,CO\,CH_3}$; C, C, CH, HC, $C=CH\,OH$, CO

II Colchicein

CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<^{CH_3}_{NH_2}$; C, C, CH, HC, $C=CH\,OH$, CO

III Trimethyl-colchicinsäure

CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<^{CH_3}_{NH\,CO\,CH_3}$; J; OH

IV N-Acetyl-jod-colchinol

CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<^{CH_3}_{NH\,CO\,CH_3}$; J; $O\,CH_3$

V N-Acetyl-jod-colchinol-methylaether

CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<^{CH_3}_{NH\,CO\,CH_3}$; $O\,CH_3$

VI N-Acetyl-colchinol methylaether

CH_2; H_3CO, H_3CO, H_3CO; $C<^{CH_3}_{NH\,COC_6H_5}$; C, C, CO; H_2C—O

VII N-Benzoyl-colchid

H_3CO, H_3CO, H_3CO, CH_3, CO, CH_2-O

VIII Trimethoxy-homonaphtid

CH_2, H_3CO, H_3CO, H_3CO, $C<^{CH_3}_{NH\,COC_6H_5}$, C, C, CO, CO—O

IX N-Benzoyl-colchinsäure-anhydrid

CH_2, HO, HO, $C<^{CH_3}_{NH\,COC_6H_5}$, CH_2, CH, O—CO

X Stoff $C_{19}H_{17}O_5N$
aus N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid
und Jodwasserstoff

CH_2, H_3CO, H_3CO, H_3CO, $C<^{CH_3}_{NH_2}$, OCH_3

XI Colchinolmethylaether

H_3CO, H_3CO, CH_3, OCH_3

XII Tetramethoxy-methyl-
phenanthren

CH_3

XIII 9-Methyl-
phenanthren

CO, H_3CO, H_3CO, H_3CO, $C<^{CH_3}_{NH\,CO\,CH_3}$, C, C, CH, CH, $C = CH\,O\,CH_3$, CO

XIV Oxycolchicin

Interessant ist schließlich noch eine Gegenüberstellung der Formeln des Ephedrins, des Colchicins und des Morphins.

C HOH
C < CH_3 / NH CH_3
H

Ephedrin

CH_2
H_3 CO — C < CH_3 / NH CO CH_3
H_3 CO — C
H_3 CO — C — CH
CH — C = CH O CH_3
CO

Colchicin

CH_2
CH — N—CH_3
HO — C
CH — CH
O
C — CH_2 — CH_2
CH OH
CH_2

Morphin.

Anklänge an alpine Tektonik im saxonischen Schollengebirge.

Von

Hans Stille.

Vorgelegt in der Sitzung vom 23. März 1923.

In einer Schrift, die ich vor einigen Jahren der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften über „Hauptformen der Orogenese und ihre Verknüpfung“ (Nachr. d. Math.-Phys. Kl., 1918) vorlegte, kam es mir darauf an, zu zeigen, daß die vier Hauptkategorien orogenetischer Formen, nämlich Deckengebirge, Faltengebirge i. e. S., Bruchfaltengebirge und Blockgebirge, in mehrfacher Hinsicht, und zwar

1) morphologisch (durch Zwischenformen!)
2) entstehungszeitlich (Gleichzeitigkeit der Entstehung!)
3) entstehungsartlich (Entstehung unter Aufwärtsbewegung, gemessen am jeweiligen Meeresspiegel!),

miteinander verknüpft und überhaupt Sonderfälle in einer langen Formenreihe sind, an deren einem Pole als „niedrigste“ Form der Orogenese ein Blockgebirge etwa von Art der Randzone zwischen Rheinischer Masse und Hessischer Senke, an deren anderem Pole als „höchste“ Form der Orogenese ein Deckengebirge etwa von Art der Schweizer Alpen steht. Es kam mir weiter darauf an, die Unmöglichkeit einer grundsätzlichen genetischen Unterscheidung einer tangentialen Gebirgsbildung, die zum „Faltengebirge“ geführt haben soll, und einer radialen, die das „Schollengebirge“ geschaffen haben soll, hervorzuheben; vielmehr suchte ich die Gesamtheit der orogenetischen Formen auf letzten Endes tangentiale Druckwirkungen zurückzuführen und ihre Verschiedenheit aus der Verschiedenheit des vom tangentialen Druck betroffenen Untergrundes zu erklären. Damit setzte ich mich in Gegensatz zu der auch heute noch vielfach herrschenden Lehrmeinung über die Entstehung des Schollengebirges durch radial gerichtete Kräfte.

Auch die nachfolgenden Ausführungen sollen mithelfen, die künstliche Scheide, die man inmitten der langen Reihe orogene-

tischer Formen in genetischer Hinsicht noch vielfach aufrecht erhält, niederzulegen. Zur Behandlung stehen alpinotype Erscheinungen inmitten des saxonischen Schollengebirges, zu deren Erklärung starke Mitwirkungen seitlichen Druckes angenommen werden müssen.

Alpinotype Gebirgsbildung kennen wir ja im Bereiche der saxonischen Tektonik längst aus dem Salzgebirge, wo Faltungen und Überfaltungen, Anschwellen und Abschwellen der Schichtenglieder, mylonitische Zonen und sonstige Erscheinungen alpiner Tektonik an der Tagesordnung sind. Auch die sehr flachen Dislokationen, die aus dem Deck- und Nebengebirge der norddeutschen Salzpfeiler vielfach beschrieben worden sind, hängen mehr oder weniger mit Sonderverhältnissen der Salztektonik zusammen oder könnten es doch tun.

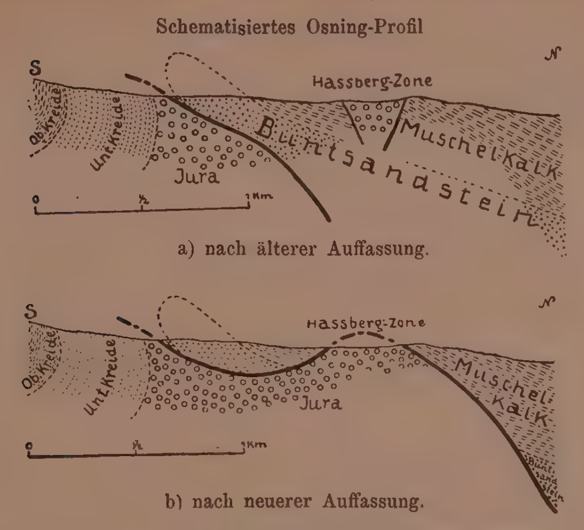
Aber nunmehr handelt es sich um asalinare Tektonik.

Der zu behandelnde Fall betrifft den Osning. Die bisher vertretene Auffassung vom Bau dieses schmalen und langgestreckten nördlichen Teiles des Teutoburgerwaldes wird in schematischer Weise in dem oberen der nebenstehenden Profile erläutert [1]). Ein Sattel liegt vor. Im relativ gesunkenen Südflügel stehen die weithin steil aufgerichteten bis überkippten Schichten der Kreide, die von Jura unterlagert werden; der Nordflügel besteht aus flach nordwärts fallenden Schichten der Trias und ist an der Osning-Spalte auf den Südflügel überschoben.

Die im Gegensatz zur Sueßschen Deutung des Osnings als eines „Horstes“ stehende Auffassung des Gebirgszuges als eines Sattels mit relativ gesunkenem und entlang der Osning-Spalte (Osning-Überschiebung) vom Nordflügel überschobenem Südflügel gilt auch heute noch; sie erfährt aber auf Grund von Bohrungen, die in den letzten Jahren am Osning im Gebiete von Wistinghausen-Oerlinghausen niedergebracht worden sind, und auf Grund vergleichender Betrachtungen, die an diese Bohrungen und die geologischen Verhältnisse anderer Teile des Osnings anzuschließen haben, eine Fortentwicklung in dem Sinne, daß die Osning-Überschiebung eine noch weit flachere Gleitfläche ist, als bisher angenommen werden durfte, — so flach, daß der Nordflügel weithin dem Südflügel förmlich nach Art einer alpinen Schubdecke aufliegt und daß der überschobene Südblock sogar örtlich in „Fenstern“ unter der Schubmasse wieder sichtbar wird (vgl. Profil b).

1) H. Stille, „Der Mechanismus der Osningfaltung“. Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst. 1910, Bd. XXX, Teil I, S. 357 ff.

Schematisiertes Osning-Profil



a) nach älterer Auffassung.

b) nach neuerer Auffassung.

So ist die „Haßberg-Zone“, eine früher als Grabenversenkung gedeutete Zone junger Schichten inmitten des Nordflügels, nunmehr als ein „Fenster“ aufzufassen. Damit ist das südlichste Stück des Nordflügels, das durch die Haßberg-Zone vom übrigen Nordflügel abgetrennt wird, „wurzellos“ im Sinne alpiner Tektonik. Die Einzelheiten werden im Jahrbuche der Preuß. Geol. Landesanstalt veröffentlicht werden, und es mag an dieser Stelle die etwas schematisierte Darstellung des Osning-Profils, wie ich es nunmehr auffassen möchte, genügen.

Flache Gleitflächen und „Fenster“ sind in der Alpentektonik geläufige Erscheinungen. Dort begünstigt die Aufschlußtiefe die Erkennung der Verhältnisse. Andeutungen solcher Lagerungsformen, wenn auch in recht winzigen Ausmaßen gegenüber dem gewaltigen Ausmaße der alpinen Deckentektonik, sind also nunmehr auch einmal im „Schollengebirge“ gefunden. Sie mögen auch hier häufiger vorkommen, — aber die geringe Aufschlußtiefe als Folge der geringen Höhenunterschiede im mitteldeutschen Berglande steht der Erkennung entgegen.

Die heute am Osning auf etwa 3 km Breitenraum zusammengeschobenen Schichten haben vor der Faltung den zwei- bis dreifachen Breitenraum eingenommen. Das sind Einengungsbeträge, die man bisher im „Schollengebirge“ wohl kaum für möglich gehalten hat und die sich alpinotypen Verhältnissen durchaus an die Seite stellen lassen. Die Einpassung ist teils durch Steilstellung, — so im Südflügel —, teils durch Übereinanderschub der

Schollen erfolgt, dabei insbesondere auch, was in unserem schematischen Profile zur Vereinfachung des Bildes fortgelassen ist, durch Schuppungen innerhalb der Überschiebungszone, vergleichbar etwa den „Teildecken" der alpinen Tektonik.

Der Schub ging bei Entstehung des Osnings südwärts in der Richtung auf die Rheinische Masse, die zusammen mit ihrem Kranze eingeebneter kimmerischer (vorkretazischer) Ketten den „Rahmen" bei dem jüngeren Faltungsvorgange, der den Osning schuf, gebildet hat. Wir haben hier das aus dem Faltengebirge allgemein bekannte Bild der Vorwärtsbewegung gegen ein starreres Vorland. Damit ist auch am Osning nicht mehr von „Rückfaltung" zu sprechen, denn das gesunkene und überschobene Gebiet des Osning-Südflügels lag im Sinne der Faltung in der Richtung auf das Vorland, und so haben wir hier „Vorfaltung". Die Sachlage ist in dieser Hinsicht vergleichbar dem Sueßschen Schulbeispiele von Vorfaltung (Antlitz d. Erde Bd. I, S. 185), nämlich der Überfaltung der belgischen Kohlenfelder, — denn auch dort liegt das gesunkene und überfaltete Gebiet in der Richtung auf das Vorland (Brabanter Massiv).

Auch in dem früher von mir vom Teutoburger Walde beschriebenen „Wandern der Faltung"[1]), d. h. der Angliederung der jüngeren Kette des Osnings an die älteren Egge-Ketten, liegt ein Anklang an alpine Tektonik. Dabei ist aber ein bedeutsamer Unterschied gegenüber dem alpinen Faltungswandern nicht zu übersehen. Er betrifft die Richtung der Faltenangliederung.

Unter Bezugnahme auf die Entstehung Europas wies ich früher einmal darauf hin, daß sich das zonare Wandern der Faltung von einer der großen postkambrischen Faltungsären zur andern (kaledonisch, variszisch, alpidisch) und dasjenige innerhalb dieser Faltungsären hinsichtlich ihrer Richtung unterscheiden[2]). Ersteres Wandern geschieht nämlich in der Richtung von dem im Norden und Nordosten Europas liegenden Urrahmen der postkambrischen Faltungen zur Geosynklinale (Thetys) und ist also ein „Abwandern" von dem Rahmen („Emigration"). Demgegenüber erfolgt innerhalb der großen Faltungsären ein „Zuwandern" gegen den Rahmen („Immigration"), vorbereitet durch Bildung einer Vortiefe zwischen Rahmen und älteren Falten.

---

1) „Zonares Wandern der Gebirgsbildung". 2. Jahresber. Niedersächs. geol. Ver. 1909, S. 34 ff.

2) „Alte und junge Saumtiefen". Diese Nachr. 1919. S. 337 ff.

„Insgesamt ergibt sich für den Boden Europas ein eigenartiger Rhythmus des Wanderns, ein zweimaliges starkes Vorwandern nach Süden (geosynklinalwärts), jeweils gefolgt in den Unterphasen der Faltungen von kleineren Rückwanderungen nordwärts (rahmenwärts), die durch Vortiefenbildung vorbereitet waren“ (l. c. S. 372)[1]).

Als ich 1919 auf dieses „Wandern im Pilgertakte“, wie ich es jetzt einmal nennen möchte (ein großer Sprung vorwärts, kleinere Sprünge rückwärts, ein erneuter großer Sprung vorwärts, kleinere rückwärts usw.), hinwies, war es mir infolge der Schwierigkeiten der Literaturbeschaffung in der Kriegs- und Nachkriegszeit entgangen, daß auch schon in der amerikanischen Literatur, und zwar durch W. H. Hobbs[2]), im Jahre 1914 diese zweierlei Art von Faltenangliederung beim Wachsen der Kontinente unterschieden und diagrammatisch dargestellt worden war.

Innerhalb der alpidischen Gebirgsbildung der Alpen, Karpathen etc. erkennen wir nun das Zuwandern der Faltung gegen den Rahmen[3]). Demgegenüber und überhaupt gegenüber den Erfahrungen innerhalb alpinotyper Faltungsären liegt am Teutoburger Walde innerhalb der saxonischen Faltungsära der Fall des Ab-

---

1) Franz Koßmat („Die mediterranen Kettengebirge in ihrer Beziehung zum Gleichgewichtszustande der Erdrinde“. Abh. Math.-phys. Kl. Sächs. Ak. d. W., Bd. XXXVIII, Nr. II, 1921, S. 22) hat zur Vermeidung von Verwechslungen der beiderlei Art von Faltenangliederungen vorgeschlagen, die Bezeichnung „Wandern“ auf die Verlegung der großen Faltungszyklen zu beschränken und bei Verlegungen im Verlaufe eines Zyklus vom „Weitergreifen“ der Faltung zu sprechen. Aber auch für letztere Fälle, und vielleicht sogar ganz besonders für diese, hat sich die Bezeichnung des „Wanderns“ der Faltung eingeführt, und schon deswegen dürfte der Koßmatsche Vorschlag schwer durchdringen. Doch auch die von mir gegebene Unterscheidung von Abwandern (Emigration; entsprechend dem „Wandern“ im Sinne von Koßmat) und Zuwandern (Immigration; entsprechend dem „Weitergreifen“ der Faltung bei Koßmat) als Unterarten des „Wanderns“ der Faltung entspricht dem berechtigten Bedürfnisse Koßmat's nach schärferer terminologischer Trennung und stößt dabei bestehende Gepflogenheiten nicht um, sondern erweitert sie nur.

2) William H. Hobbs, „Mechanics of Formation of arcuate Mountains“. Journ. of Geol., Vol. XXII, 1914, insbes. S. 206 u. 207.

3) Bei den zweiseitig gebauten Alpen haben wir zwar neben dieser Faltenangliederung im Norden auch Andeutungen eines Faltungswanderns südwärts (z. B. Angliederung der Molassezone von Como usw.). Aber wir befinden uns dort bereits im dinarischen und damit m. E. nicht mehr auf den Nordrahmen, sondern auf den Südrahmen der Thetys zu beziehenden Zweige der mediterranen Kettengebirge, und so ist auch die dortige Südwanderung, wie m. E. das ganze Wandern der Faltung im dinarischen Systeme, nicht als Emigration vom Nordrahmen, sondern als Immigration zum Südrahmen aufzufassen.

wanderns vor, — denn die jüngere Kette entsteht dort nicht zwischen den älteren Ketten und dem Rahmen, sondern gliedert sich den älteren geosynklinalwärts (d. h. in Richtung auf das Niederdeutsche Becken) an. Zu einer Zuwanderung kam es hier aber wohl deswegen nicht, weil, wie aus den Verhältnissen der nachkimmerischen Sedimentation zu ersehen ist, eine Vortiefe als Vorbedingung des Zuwanderns nicht zur Entwicklung gekommen war.

Und worauf beruht dieses wieder?

Wie verschieden auch die Auffassungen über die Entstehung der Vortiefen sein mögen, jedenfalls setzen sie eine starke Auffaltung des Gebirgsbogens, um den sich die Vortiefe bildet, voraus; verglichen mit solchen alpinen Verhältnissen waren aber die saxonischen und so auch die kimmerischen Vorgänge am Teutoburger Walde recht geringfügig, und dementsprechend kurzlebig waren auch, wie ich schon mehrfach ausgeführt habe, die kimmerischen Ketten, die schon zur Neokomzeit vom Meere wieder überspült wurden.

Ein Abbild gewisser alpinotyper Verhältnisse, wenn gewiß auch ein den Ausmaßen nach bescheidenes, bot uns der Teutoburger Wald inmitten der im wesentlichen germanotypen saxonischen Gebiete, und in dieser Bescheidenheit der ganzen Verhältnisse scheint also auch die Ausnahme von der Regel hinsichtlich des Faltungswanderns begründet zu liegen.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen.

Die Stereoisomerie des Dekahydronaphthalins und seiner Derivate.

Von

Walter Hückel.

Vorgelegt von A. Windaus in der Sitzung vom 23. März 1923.

Die Frage, ob es zwei im Sinne der cis-trans-Isomerie stereoisomere Dekahydronaphthaline gibt oder nicht, ist in letzter Zeit mehrfach aufgeworfen worden[1]). Nach der Spannungstheorie Baeyers, die die Kohlenstoffatome eines Ringes in einer Ebene liegend annimmt, ist die Existenz eines trans-Dekahydronaphthalins, bei dem zwei Sechsringe durch die trans-Valenzen zweier benachbarter Kohlenstoffatome eines Zyklohexanrings verknüpft sind, zum mindesten sehr unwahrscheinlich. Nun hat Mohr[1]) in enger Anlehnung an die älteren Vorstellungen von Sachse vor einiger Zeit gezeigt, daß sich mit Hilfe der van 't Hoffschen Tetraëdermodelle spannungsfreie Formen des cis- wie des trans-Dekahydronaphthalins konstruieren lassen, wenn man dabei die Annahme einer ebenen Anordnung der Ringkohlenstoffatome fallen läßt. Die Mohrschen Anschauungen über nicht ebene Anordnung ringförmig verketteter Kohlenstoffatome haben durch die Arbeiten Meerweins über das Bizyklo-nonan an Wahrscheinlichkeit sehr gewonnen.

Die Folgerungen, die sich aus der Modifizierung der ursprünglichen Form der Baeyerschen Spannungstheorie durch Sachse und Mohr für die Verkettung zweier Ringe in cis- und trans-Stellung ergeben, sind bisher nur theoretisch erörtert[2]), experimentell aber noch so gut wie gar nicht geprüft worden. Lediglich die kürzlich in einer Arbeit von Windaus, Hückel und Reverey[3]) nachgewiesene

1) Mohr, J. pr. [2] 98, 315 [1918]; B. 55, 230 [1922]. Willstätter, B. 54, 1420 [1921].

2) Windaus und Hückel, Die Anwendung der Spannungstheorie auf das Ringsystem des Cholesterins, Nachr. d. K. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, 1921.

3) B. 56, 91 [1923].

Existenz s t a b i l e r Anhydride der cis- wie der trans-Hexahydrohomophthalsäure

```
      CH2 CH2                      CH2 CH2
H2 C/   \  /  \CO            H2 C/   \  /  \CO
  |     C···H |                |     C···H |
  |     |     |      und       |     |     |
H2 C\   C···H O            H2 C\   C—H   O
      \  /  \ /                  \  /  \ /
      CH2  CO                    CH2  CO
```

weist auf die Spannungsfreiheit und damit auf die Stabilität zweier in 1,2 cis- wie in 1,2-trans-Stellung miteinander verknüpfter Sechsringe hin. Die bisherigen zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiete bizyklischer Systeme, namentlich in der Campher- und Tropanreihe, weisen keine Beobachtung auf, die auf eine Verknüpfung zweier Ringe in trans-Stellung hindeutet; auch am Modell zeigten die trans-Verbindungen so große Spannungen, daß ihre Existenz sehr unwahrscheinlich erschien. Die hier gewonnenen, auch in Arbeiten theoretischen Inhalts [1]) ausführlich niedergelegten Erfahrungen sind nun verallgemeinert und unter anderem auch auf das Dekahydronaphthalin [2]) übertragen worden. Dabei ist aber der wesentliche Unterschied einer Verknüpfung zweier Fünf- oder Sechsringe in 1,3-trans-Stellung, wie sie sich in den bisher meist untersuchten bizyklischen Systemen findet, und in 1,2-trans-Stellung, wie sie in einem trans-Dekahydronaphthalin vorliegen würde, nicht genügend beachtet worden. Vor Mohr hat eigentlich nur Jacobson [3]) darauf hingewiesen; er lehnt aber die Verknüpfung zweier Ringe an den 1,2-trans-Valenzen eines Zyklohexanrings für isozyklische Verbindungen ab, doch nur aus dem einzigen Grunde, weil sie mit der eingangs erwähnten Annahme eines ebenen Zyklohexanrings unverträglich sei, die er durch die Experimente als erwiesen ansieht; die Sachseschen Modelle hält er durch die experimentellen Tatsachen für widerlegt [4]). Für heterozyklische Verbindungen dagegen sieht er eine ebene Anordnung der Ringatome weder als erwiesen noch als notwendig an; er hält mithin eine cis-trans-Isomerie, wie sie Windaus, Hückel und Reverey [5]) an den

1) Aschan, Acta Soc. Scient. Fennicae Tom 21, 5 [1895] und A. 316, 204 [1901] Skraup, B. 35, 3981 [1902], Piccini, Gazz. ch. It. 30 I, 125.

2) Mascarelli und Recusani, Atti R. Accad. d. Lincei, Roma 20 [5] II 223 [1911], Willstätter, B. 54, 1420 [1921].

3) B. 35, 3984 [1902].

4) Weshalb diese Modelle nicht als im Widerspruch mit den Experimenten stehend anzusehen sind, findet sich ausführlich in der genannten Arbeit von Mohr, J. pr. [2], 98, begründet.

5) a. a. O.

Anhydriden der Hexahydrohomophthalsäuren fanden und wie sie seinerzeit in den durch ihre Stabilität freilich sehr verschiedenen Anhydriden der cis- und der trans-Hexahydrophthalsäure bekannt war, im Gegensatz zu Skraup [1]) und Aschan [2]) für durchaus möglich.

Die experimentelle Klärung der Frage nach der Existenz eines cis- und trans-Dekahydronaphthalins, eines rein karbozyklischen Ringsystems, ist also nicht nur für diesen Einzelfall von Bedeutung.

Die ausgedehnten Untersuchungen, die Leroux [3]) über hydrierte Naphthaline, speziell in der Dekahydronaphthalinreihe angestellt hat, lassen auch nicht die geringste Andeutung einer cis-trans-Isomerie erkennen. Als einziger Isomeriefall ist der des Dekahydro-β-naphthols (im Folgenden kurz Dekalol genannt) bekannt, für das Leroux den Schmelzpunkt 75°, Ipatiew [4]) 99—100° angibt. Dieser ist von Mascarelli und Recusani [5]) „als ein besonderer Fall der Stereoisomerie" auf cis-trans-Isomerie der Hydroxyle zurückgeführt worden; sie zerlegten das Produkt von Ipatiew in zwei Komponenten, die bei 75° bezw. 103° schmolzen. Experimentelle Beweise für diese Annahme haben sie nicht erbracht, da sie die Existenz eines trans-Dekahydronaphthalins auf Grund der oben erwähnten Arbeiten von Aschan, Skraup und Piccini für ausgeschlossen hielten; sie haben es nämlich versäumt zu untersuchen, ob beide Dekalole bei der Oxydation die gleichen Oxydationsprodukte (Keton bezw. Säuren) liefern.

Diese Versuche sind in der vorliegenden Arbeit nachgeholt worden und haben verschiedene Oxydationsprodukte und damit die Unhaltbarkeit der Mascarellischen Annahme ergeben. Das Dekalol vom Schmelzpunkt 105° (das ist der Schmelzpunkt der reinen Verbindung gegen 103° nach Mascarelli) gibt bei der Oxydation mit Chromsäure ein Dekalon $d_4^{20} = 1{,}005$, das bei der Reduktion (mit Natrium und Alkohol oder katalytisch) das Dekalol Smp. 105° zurückliefert. Dasselbe Dekalon entsteht aus der cis-Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid durch Ringschluß. Dagegen entsteht aus dem Dekalol Smp. 75° von Leroux durch Oxydation ein Dekalon, $d_{20}^4 = 0{,}975$ (in genauer Übereinstimmung mit den Angaben von Leroux), das bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in Dekalol Smp. 75° übergeht, wie auch schon Leroux angibt.

Über die Art der Isomerie der beiden Ketone entscheidet erst

1) 2) a. a. O.
3) A. ch. [8] 21, 458 [1910].
4) B. 40, 1288 [1907].
5) Atti R. Accad. d. Lincei, Roma 20 [5] II 223 [1911].

das Ergebnis der weitergehenden Oxydation. Die von Leroux und Ipatiew angegebenen Bildungsweisen ihrer Dekalole, die durch Hydrierung von β-Naphthol bei 150—170° bezw. 220° erhalten wurden, bieten nämlich keine Gewähr dafür, daß bei der Hydrierung das Kohlenstoffgerüst des Naphthalins erhalten geblieben ist; es genügt, auf die — allerdings bei sehr viel höheren Temperaturen — beobachtete Umwandlung des Zyklohexans in Methylzyklopentan hinzuweisen. Für das Dekalol Smp. 105° ist der Beweis für seine Struktur als Dekahydronaphthalinderivat einfach zu erbringen; es entsteht nämlich bei der Hydrierung von ac-β-Tetralol mit Platinmohr in Eisessiglösung nach Willstätter bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner läßt die Tatsache, daß das dem Dekalol Smp. 105° entsprechende Keton sich aus der Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure bildet, die ihrerseits durch katalytische Hydrierung der Phenylen-essig-propionsäure nach Willstätter erhalten wurde, keinen Zweifel an seiner Struktur:

```
      CH2 CH2                            CH2 CH2
     /   \ /  \                         /   \ /  \
 H2C     CH    CH2—COOH             H2C     CH    CH2
  |       |                   →      |       |     |
 H2C     CH    COOH                 H2C     CH    CO
     \   / \  /                         \   / \  /
      CH2 CH2                            CH2 CH2
```

Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure. β-Dekalon.

Für das Dekalon von Leroux war ein entsprechender synthetischer Beweis bisher nicht zu erbringen, da es noch nicht gelang, die stereoisomere Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure zu bereiten.

Dagegen konnte von der weiteren Oxydation unter Umständen Aufklärung erwartet werden. Stehen die beiden Ketone wirklich im Verhältnis der cis-trans-Isomerie zueinander, so ist für jedes Keton die Möglichkeit zur Bildung zweier Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ vorhanden:

```
        CH2                                   CH2
   /\  /   \                            /\   /  \
  |  |      COOH                       |  |      CH2
  |  |           und                   |  |       |
  |  |      COOH                       |  |      COOH
   \/  \   /                            \/  \
        CH2                                   COOH
```

Zyklohexan-1,2-diessigsäure
= Hexahydro-phenylen-diessigsäure.

Zyklohexan-1-propion-2-carbonsäure
= Hexahydro-hydrozimt-o-carbonsäure.

Tritt während der Oxydation keine Umlagerung ein, so muß aus einem Keton die cis-, aus dem andern die trans-Form einer dieser

beiden oder beider Säuren entstehen. Von der Hexahydro-phenylendiessigsäure ist die cis- wie die trans-Form noch unbekannt (bezw. noch nicht mit Sicherheit bekannt, denn die Struktur der Säure vom Schmelzpunkt 167°, die Leroux so nennt, steht nicht einwandfrei fest). Dagegen kennt man die cis- wie die trans-Form der Hexahydro-hydrozimt-o-carbonsäure [1]); erstere ist durch katalytische Hydrierung der entsprechenden aromatischen Säure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden, letztere entsteht aus der cis-Form durch Erhitzen für sich oder im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure, und beide geben bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid dasselbe Hexahydro-α-hydrindon.

Dekalol vom Schmelzpunkt 105° gibt nun, in alkalischer Lösung mit Permanganat in der Kälte oxydiert, ein Gemisch zweier Säuren vom Schmelzpunkt 101° und 159—161°, Dekalol vom Schmelzpunkt 75°, unter den gleichen Bedingungen, Säuren vom Schmelzpunkt 143° und 167°. Die bei 101° bezw. 143° schmelzenden Säuren erweisen sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit cis- und trans-Hexahydro-hydro-zimt-o-carbonsäure. Die beiden andern Säuren müssen cis- und trans-Hexahydro-phenylendiessigsäure sein. Damit steht für die Ketone cis-trans-Isomerie fest, und es entfallen damit die Möglichkeiten, ihre Isomerie durch Strukturisomerie (etwa mit einem Methylzyklopentanring) zu erklären.

Den beiden Ketonen entsprechen zwei Kohlenwasserstoffe, cis- und trans-Dekahydronaphthalin, die aus ihnen leicht nach der Methode von Clemmensen erhalten werden und sich in gleicher Weise wie die Ketone durch ihre Dichte unterscheiden. Hiernach sind auch die auffallenden Unterschiede in den Angaben der Literatur über Dichte, Brechungsindex und Siedepunkt des Dekahydronaphthalins verständlich, aus denen hervorgeht, daß alle Präparate Gemische von cis- und trans-Dekahydronaphthalin gewesen sind; ein fast reines cis-Dekahydronaphthalin hat Auwers [2]) (Präparat von Willstätter) untersucht, ein fast reines trans-Dekahydronaphthalin hat Leroux [3]) in Händen gehabt. Dagegen ist es Herz [4]) offensichtlich nicht gelungen, durch noch so sorgfältige Fraktionierung des technischen Dekalins ein einigermaßen einheitliches Produkt herauszuarbeiten.

Die Unterschiede in den physikalischen Konstanten des cis- und trans-Dekahydronaphthalins, sowie des cis- und trans-Dekalons

1) Windaus und Hückel, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1920; B. 56, 91 [1923].
2) B. 46, 2990 [1913]. 3) a. a. O.
4) Zeitschr. f. phys. Ch. 101, 269 [1922].

sind auffallend groß, viel größer, als sie Auwers und Skita an cis-trans-Isomeren des Zyklohexans festgestellt haben [1]). Sie liegen aber hier im gleichen Sinne wie dort, indem den cis-Derivaten höhere Dichten, Brechungsindizes und Siedepunkte, aber niedrigere Molrefraktionen zukommen als den trans-Derivaten.

Nach dem in vorliegender Arbeit beigebrachten experimentellen Material darf die Existenz eines cis- und eines trans-Dekahydronaphthalins als erwiesen gelten. Damit erweist sich das Bild des ebenen Zyklohexanringes als unzureichend. Die Vorstellungen von Mohr dagegen erhalten durch die Versuche eine gewichtige Stütze, ja, sie werden sogar als experimentell bewiesen anzusehen sein, wenn durch die Bestimmung der Verbrennungswärmen die Spannungsfreiheit beider Dekahydronaphthaline festgestellt sein wird, die durch ihr chemisches Verhalten schon sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Beschreibung der Versuche.

cis-β-Dekalol Smp. 105⁰.

wurde dargestellt durch katalytische Hydrierung von ac-β-Tetralol mit Platinmohr in Eisessiglösung. Das ac-β-Tetralol war einmal nach dem Verfahren von Straus [2]) gewonnen worden, ein anderes Mal wurde ein technisches Produkt hydriert. Das gleiche Dekalol entsteht neben flüssigem Dekalol bei der Hydrierung von ac-β-Tetralol im Schüttelautoklaven mit Nickel bei 150—170⁰ und 40—80 Atm. Feine, weiche Nädelchen aus Petroläther, Schmelzpunkt 105⁰, bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie geruchlos.

0,1081 g Sbst.	0,3476 g CO_2		0,0999 g H_2O
$C_{10}H_{18}O$	Ber. C	77,86	H 11,74
	Gef.	77,64	11,40

cis-β-Dekalon.

1. Aus cis-β-Dekalol durch Oxydation.

20 g β-Dekalol, in 60 ccm Eisessig gelöst, wurden mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 10 g Chromsäure oxydiert, das Keton mit Wasserdampf übergetrieben, in das Semicarbazon übergeführt und daraus durch Kochen mit Oxalsäure wiedergewonnen. Das so gereinigte Keton hat folgende Konstanten:

Sdp.$_{755}$ 247⁰; $d_4^{21} = 1{,}0039$; $n_D^{21} = 1{,}49180$; M_D 43,95 (ber. 43,99).

1) Nur die stereoisomeren Hexahydrodurole weisen fast genau dieselben Differenzen auf.

2) B. 54, 59 [1921].

In einer Eis-Kochsalz-Kältemischung bleibt es flüssig.

0,1079 g Sbst.	0,3116 g CO_2	0,0995 g H_2O
$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,88	H 10,60
	Gef. 78,78	10,32

Das Semicarbazon ist ziemlich löslich in Alkohol; bei langsamem Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung bei 182—183°.

0,0526 g Sbst.	0,1219 g CO_2	0,0424 g H_2O	
0,1609 g Sbst.	28,6 ccm N_2 (740 mm, 15,5°)		
$C_{17}H_{19}ON_3$	Ber. C 63,15	H 9,16	N 20,09
	Gef. 63,18	9,04	20,38

Das Oxim, dessen Darstellung nach verschiedenen Methoden versucht wurde, konnte nur als sehr zähflüssiges Öl erhalten werden.

2. Aus cis-Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure.

20 g cis-Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure Smp. 109° (s. u.) wurden in einer Retorte mit 50 ccm Essigsäureanhydrid übergossen; das Essigsäureanhydrid wurde bei 140—180° im Luftbade abdestilliert. Die Hauptmenge des Ketons ging zwischen 210—260° über, während der Retorteninhalt braun wurde und Kohlendioxyd entwickelte. Die Ausbeute betrug 10 g Rohprodukt; in der Retorte blieb ein erheblicher brauner, ätherlöslicher Rückstand, aus dem sich mit Wasser unveränderte Säure wiedergewinnen ließ: Smp. 109—110° (Mischprobe).

Nach der Reinigung über das Semicarbazon zeigte das so gewonnene Keton folgende Konstanten:

Sdp.$_{26}$ 128°; $d_4^{20} = 1{,}0038$; $n_D^{20} = 1{,}49265$; $n_\alpha = 1{,}49041$; $n_\beta = 1{,}49947$; $n_\gamma = 1{,}50534$

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Beob.	44,02	43,85	44,55	44,98	1,13
Ber.	43,99	43,80	44,47	44,88	1,08

Die aus cis-β-Dekalol und cis-Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure gewonnenen Dekalone sind mithin identisch. Sie geben ferner beide bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung (g Keton: g Natrium: ccm Alkohol = 1:1:15) neben geringen Mengen öliger Produkte cis-β-Dekalol Smp. 105° (Mischschmelzpunkt).

Viel glatter als mit Natrium und Alkohol erhält man cis-β-Dekalol aus cis-β-Dekalon durch katalytische Hydrierung:

1,3 g Dekalon in 4 ccm Eisessig mit 0,2 g Platinmohr nahmen in 2½ Stunden die berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem

Neutralisieren des Eisessigs erstarrte das abgeschiedene Öl fast augenblicklich. Ausbeute quantitativ. Smp. 104,5° (Mischprobe).

Oxydation des cis-β-Dekalols zur cis-Zyklohexan-1-propion-2-karbonsäure und cis-Zyklohexan-1,2-diessigsäure.

0,55 g cis-Dekalol wurden mit einer Lösung von 1,5 Permanganat und 0,3 g Kaliumhydroxyd in 45 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Anfangs trat Dekalongeruch auf; nach zwei Tagen war das Permanganat entfärbt; etwas Dekalol war unangegriffen geblieben. Die sauren Oxydationsprodukte lassen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht in zwei Fraktionen sondern: Leichtlöslicher Anteil fällt leicht ölig aus, wird aus Aceton + Wasser umkrystallisiert: Smp. 101°, Mischschmelzpunkt mit cis-Zyklohexan-1-propion-2-karbonsäure aus Hydro-zimt-o-karbonsäure (Smp. 103°) 101°. Schwer löslicher Anteil, aus Wasser umkrystallisiert, Smp. 159° (Sintern) – 161°. — Die gleichen Säuren werden, aber in schlechterer Ausbeute, bei der Oxydation mit Salpetersäure erhalten und entstehen auch bei der Oxydation des Dekalols zum Dekalon mit Chromsäure als Nebenprodukte.

cis-Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure.

Die Säure wurde durch katalytische Hydrierung der Phenylenessigpropionsäure (diese aus 2,3 β-Oxynaphthoësäure[1]) gewonnen:

22,07 g Phenylen-essigpropionsäure mit 120 ccm Eisessig und 1,7 g Platinmohr (nach Willstätter) nahmen in 60 Stunden bei 18°, 775 mm 7450 ccm H_2 auf. (Ber. rund 7450.) Aktivieren mit Luft erwies sich hier, wie bei einem zweiten Versuch (33 g Säure, 170 ccm Eisessig, 0,88 g Platin) als nicht erforderlich.

Der Schmelzpunkt liegt zunächst nach dem Umkrystallisieren aus Aceton + Wasser bei 103°, läßt sich aber schließlich bis auf 109–110° bringen. Aus den Mutterlaugen erhaltene Fraktionen schmelzen viel niedriger, bis 85° herab.

Fast einheitlich, aber langsamer, erhält man die Säure beim Hydrieren in wässeriger Suspension oder bei der Hydrierung des Kaliumsalzes:

1,05 g Säure in 18 ccm Wasser mit 0,3 g Platin wurden in 11 Stunden hydriert.

1,01 g Säure in 22 ccm Wasser +0,54 g KOH mit 0,4 g Pt in 10 Stunden hydriert.

1) Einhorn und Lumsden, Ann. 286, 257 [1895].

cis Zyklohexan-1-essig-2-propionsäure ist in Wasser schwer, in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton sehr leicht, in Benzol nicht ganz so leicht löslich.

0,1726 g Sbst.	0,3918 g CO_2	0,1344 g H_2O
$C_{11}H_{18}O_4$	Ber. C 61,65	H 8,47
	Gef. 61,82	8,71

Von den Salzen sind Silber, Blei- und Kupfersalz in Wasser sehr schwer löslich, lösen sich aber in Essigsäure.

Diäthylester: Sdp.$_{760}$ 315—320°, Sdp.$_{20}$ 183°.

Das Dianilid, durch zweistündiges Kochen von 3,5 g Säure mit 8 ccm Anilin bereitet, aus Methyl- + Äthylalkohol umkrystallisiert, schmolz bei 200°.

0,0847 g Sbst. 0,2360 g CO_2, 0,0578 g H_2O. 0,1051 g Sbst. 7,4 ccm N_2 (18°, 736 mm)

$C_{23}H_{28}O_2N_2$	Ber. C 75,78	H 7,75	N 7,72
	Gef. 76,00	7,63	8,00

Nach einem Monat war der Schmelzpunkt auf 163° gesunken.

Versuche, die trans-Form der Säure durch Umlagerung mit konz. Salzsäure im Bombenrohr bei 180° oder 210° zu gewinnen, blieben erfolglos.

trans-β-Dekalol Smp. 75°.

Die katalytische Hydrierung des ac-Tetrahydro-β-naphthols mit Nickel als Katalysator gibt, bei 150—170° im Schüttelautoklaven durchgeführt, neben Kohlenwasserstoff ein flüssiges Dekalol von ausgesprochenem Geruch, das nach längerem Stehen Krystalle vom ungefähren Schmelzpunkt 100° absetzt, die unreines cis-β-Dekalol sind. Das entspricht den Angaben, die Ipatiew [1]) über das aus β-Naphthol durch Hydrierung mit Nickeloxyd als Katalysator gewonnene Dekalol macht. Der flüssig bleibende Anteil ist auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen. Ein orientierender Oxydationsversuch hatte folgendes Ergebnis:

0,9 g flüssiges Dekalol mit 1,2 g Soda und 4,7 g Permanganat in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt gaben etwa 0,2 g Dekalon, daneben Säuren, aus denen Fraktionen von den Schmelzpunkten 164,5°; 153°; 142° herausgearbeitet wurden; die letztere gab mit trans-Zyklohexan-1-propion-2-karbonsäure Smp. 143° den Mischschmelzpunkt 142°.

Da vermutlich ein Isomerengemisch von mehr als zwei Isomeren vorlag, die Reduktion eines Ketons zum sekundären Alkohol mit

1) B. 40, 1288 [1907].

Natrium und Alkohol nach den Erfahrungen von Leroux und nach den am cis-Dekalon gemachten Versuchen ganz überwiegend nur zu einem der beiden möglichen stereoisomeren Alkohole führt, wurde das flüssige Dekalol zum Dekalon oxydiert und dieses wieder zum Dekalol reduziert.

Technisches Dekalon aus flüssigem Dekalol, $d_4^{20} = 0{,}0987 - 0{,}988$, wurde in Portionen von je 10 g in je 150 ccm Alkohol mit je 10 g Natrium reduziert und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aus 95 g wurden so 75 g einer konstant siedenden Hauptfraktion Sdp.$_{45}$ 145° aufgefangen, bei 195° (ebenfalls fast konstanter Temperatur) gingen noch etwa 5 g einer gelben Flüssigkeit über, der Kolbenrückstand ist ein angenehm riechendes Harz. Im Laufe einiger Tage wurde etwa die Hälfte der Hauptfraktion krystallin. Von den letzten 10 g, die gesondert aufgefangen worden waren, bestanden die Krystalle vorwiegend aus cis-β-Dekalol; die aus den restlichen 65 g ausgefallenen Krystalle, etwa 30 g, wurden abgesogen, mit kaltem Petroläther gewaschen und oftmals aus niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30—50°) umkrystallisiert, in dem das cis-β-Dekalol schwerer löslich ist als sein Isomeres[1]; an reinen Fraktionen wurden so etwa 10 g trans-Dekalol, Smp. 75°, prachtvolle klare Prismen und etwas cis-Dekalol Smp. 105°, feine Nädelchen, gewonnen. Die von den Krystallen befreiten Mutterlaugen ließen mit der Zeit noch weiter Krystalle fallen, blieben aber in der Hauptsache ein viskoses Öl.

trans-β-Dekalon.

Das Keton wurde dargestellt wie sein cis-Isomeres durch Oxydation des trans-Dekalols Smp. 75°; die Oxydation verläuft aber viel langsamer als bei jenem. Das über das Semikarbazon gereinigte Keton erstarrt leicht in einer gewöhnlichen Kältemischung und schmilzt bei + 5,8°. Im übrigen stimmen seine physikalischen Konstanten vorzüglich mit den Angaben von Leroux, die zum Vergleich daneben gesetzt sind:

Sdp.$_{755}$ 241° (Sdp. 240°). Sdp.$_{30}$ 126°. $d_4^{15,7} = 0{,}9797$ ($d_4^{16} = 0{,}979$), daraus d_4^{20} 0,975. $n_D^{19} = 1{,}48088$ ($n_D^{15} = 1{,}4834$).
$M_D = 44{,}34$ (44,36), berechnet 43,99.

Die Exaltation + 0,35 (+ 0,37) ist auffallend hoch, doch dürfte sie bei der ungewöhnlich guten Übereinstimmung aller Konstanten nicht zu bezweifeln sein. Der Siedepunkt ist unter denselben Bedingungen (gleiches Thermometer, gleicher Kolben, gleiche Art

1) Vgl. die Angaben von Mascarelli und Recusani, a. a. O.

des Erhitzens) wie beim cis-Isomeren bestimmt und um 6° niedriger. Der Geruch des trans-Dekalons ist wenig, aber doch merklich von dem des cis-Dekalons verschieden; ersteres riecht etwas stumpf, letzteres etwas süßlicher.

Das Semikarbazon ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol als das cis-Isomere, Smp. 192—193° bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung (Leroux 195°) Mischschmp. mit cis-Semikarbazon 181 bis 182°. (Die Angaben über die Schmelzpunkte der Semikarbazone beziehen sich auf drei gleichzeitig erhitzte Proben). Oxim, Smp. 75° (Leroux 76°).

Die katalytische Hydrierung führt hier nicht wie beim cis-Dekalon zu einem einheitlichen Dekalol:

0,35 g trans-Dekalon in 2,5 ccm Eisessig mit 0,12 g Platinmohr nehmen in einer Stunde die berechnete Menge Wasserstoff auf. Nach dem Neutralisieren des Eisessigs scheidet sich ein deutlich riechendes Öl ab (trans-β-Dekalol Smp. 75° ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos), das nur langsam zu Krystallen vom unscharfen Schmelzpunkt 38—44° erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther läßt sich daraus trans-β-Dekalol Smp. 75° isolieren.

Technisches Dekalon, $d_4^{20} = 0{,}987—0{,}988$ ist nach seiner Dichte ein Gemisch aus etwa 60 % trans- und 40 % cis-Dekalon. Sein Semikarbazon schmilzt wie das des cis-Dekalons bei 182—183° und gibt damit keine Depression. Ein krystallisiertes Oxim ist aus ihm ebersowenig zu erhalten wie aus cis-Dekalon. In seinem Geruch steht es dem trans-Dekalon sehr nahe.

Oxydation des trans-β-Dekabols zur trans-Zyklohexan-1-propion-2-Carbonsäure und trans-Zyklohexan-1,2-Diessigsäure.

2 g fein gepulvertes trans-Dekalol wurden mit einer Lösung von 5,5 g Permanganat und 1,1 g Kaliumhydroxyd in 170 ccm Wasser oxydiert. Das Permanganat war erst nach 48-stündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine entfärbt. Außer ein wenig unangegriffenem Dekalol fanden sich keine neutralen Produkte. Die in guter Ausbeute entstandenen Oxydationsprodukte ließen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser in eine sehr schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 167°, prächtige Nadeln, die schätzungsweise zwei Drittel des Säuregemisches ausmacht, und in eine leichter lösliche vom Schmelzpunkt 143° trennen. Letztere gab mit trans-Zyklohexan 1-propion-2-Carbonsäure, die durch Um-

lagerung aus der cis-Form erhalten worden war[1]), keine Schmelzpunktsdepression. Die Säure Smp. 167° ist wohl mit der Lerouxschen Hexahydrophenylen-diessigsäure (aus β-Naphthanène) identisch. Dieselben Säuren finden sich etwa im gleichen Mengenverhältnis 2:1 in den sauren Anteilen der Chromsäureoxydation, insgesamt etwa 1 g aus 16 g Dekalol. Auch die so erhaltene Säure Smp. 143° gab keine Depression.

Reduktion des cis-Dekalons zu cis-Dekalin und des trans-Dekalons zu trans-Dekalin nach Clemmensen.

Die Versuche wurden als Parallelversuche durchgeführt, verliefen aber nicht ganz gleichartig, weshalb sie etwas ausführlicher beschrieben werden wollen.

11 g trans-Dekalon wurden mit 60 g amalgamiertem Zink, 100 ccm Wasser, 50 ccm roher Salzsäure unter öfterem Zufließenlassen frischer Säure 9 Stunden unter Rückfluß gekocht. Eine nach 6 Stunden entnommene Probe zeigte keinen Ketongeruch mehr, schien aber dem Geruche nach neben Kohlenwasserstoff etwas Alkohol zu enthalten. Das Reduktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben; die letzten Anteile erstarrten im Kühler krystallin und erwiesen sich nach dem Abpressen auf Ton durch ihren Schmelzpunkt als trans-β-Dekalol. Die Anwesenheit erheblicher Mengen Alkohol zeigte sich auch beim Behandeln der ätherischen, (vorher mit Sodalösung, konzentrierter Chlorkalziumlösung durchgeschüttelten und über Chlorkalzium einige Stunden getrockneten) Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Natrium, das sich beim Stehen über Nacht mit Krusten überzog und beim Abdestillieren des Äthers Wasserstoff entwickelte. Nach längerem Sieden über frischem Natrium wurde der Kohlenwasserstoff langsam abdestilliert und siedete konstant bei 185°, 753 mm; nur die letzten Anteile gingen bis 186° über. Die in drei Fraktionen aufgefangene Ausbeute betrug 6 g. Im Kolben waren erhebliche Mengen Dekalolnatrium neben noch blankem Natrium zurückgeblieben.

17 g cis-Dekalon wurden mit 60 g amalgamiertem Zink, 100 ccm Wasser, 50 ccm roher Salzsäure wie das Isomere 9 Stunden unter Rückfluß gekocht. Da nach 7 Stunden noch schwacher Ketongeruch wahrnehmbar war, wurden von neuem 25 g amalgamiertes Zink hinzugegeben und weitere 3 Stunden, im ganzen 12 Stunden, gekocht. Im Reaktionsprodukt fand sich kein cis-Dekalol; Natrium

---

1) Windaus und Hückel, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1920. B. 56, 91 [1923].

blieb in der ätherischen Lösung fast blank, entwickelte nur sehr wenig Wasserstoff und nahm bei der Destillation erst eine rote, dann violette Farbe an. Der Kohlenwasserstoff siedete konstant unter denselben Bedingungen wie das trans-Dekalin bei 193°, 753 mm, also um 8° höher. Die Ausbeute ist erheblich besser als beim trans-Isomeren.

Im Geruch von cis- und trans-Dekalin, der angenehm, etwas fenchonartig ist, vermochte ich keinen Unterschied festzustellen.

Für die Einheitlichkeit der so gewonnenen Kohlenwasserstoffe spricht, daß die verschiedenen Fraktionen eines Isomeren unter sich in ihren physikalischen Konstanten gar keine Unterschiede aufwiesen. Die Konstanten sind hier zum Vergleich zusammengestellt; in einer zweiten Übersicht sind die bisher in der Literatur beobachteten Daten des Dekalins zusammengestellt.

	Sdp. 753 mm	d	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D ber. 43,98	EM_D
cis-Dekalin	193°	0,8986 (19,0°)	0,898	1,48279	43,88	— 0,10
trans-Dekalin	185°	0,8715 (20,4°)	0,872	1,47009	44,16	+ 0,18

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D	EM_D	Prozentgehalt an cis-Form	trans-Form
Auwers-Willstätter [1])	190,4—191,2	0,894	1,4795	43,85	— 0,13	90	10
Leroux [2])	187—188°	0,876	1,4675	43,80	— 0,18	10	90
Schroeter [3])	189—191°	0,882				40	60
Herz [4])	191,7°	0,882				40	60

Die Übersicht zeigt, daß die am cis- wie am trans-Dekalin festgestellten Konstanten außerhalb der bisher für das Dekalin gefundenen Grenzwerte liegen, wenn man von n_D^{20} Leroux absieht, ein Wert, der wegen der auffallenden Depression — 0,18 etwas verdächtig ist. Sie führt zu dem Schluß, daß sämtliche bisher untersuchten Präparate Gemische von cis- und trans-Form gewesen sind, und gestattet unter der Voraussetzung, daß die für cis- und trans-Dekalin gegebenen Werte die richtigen sind — zur Kontrolle wären nach einer andern Darstellungsmethode hergestellte

1) B. 46, 2990 [1913].
2) A. ch. [8], 21, 458 [1910].
3) Annalen 426, 13 [1922].
4) Zeitschr. f. phys. Ch. 101, 269 [1922].

Präparate erwünscht —, die Berechnung ihrer prozentualen Zusammensetzung aus cis- und trans-Form. Nimmt man Additivität der Dichten an, so ergeben sich die in der Übersicht angeführten, abgerundeten Zahlenwerte.

Des weiteren finden sich, wie schon erwähnt, die von Auwers und Skita [1]) festgestellten Gesetzmäßigkeiten im spektrochemischen Verhalten cis-trans-Isomerer in ausgesprochener Weise bestätigt; das cis-Dekalin weist eine leichte Depression, das trans-Dekalin eine etwas erheblichere Exaltation der Molrefraktion auf.

Der J. D. Riedel Aktiengesellschaft Berlin-Britz danke ich vielmals für die Überlassung verschiedener hydrierter Naphthalin-Derivate.

1) Z. B. Annalen 420, S. 91—92 [1920].

Untersuchungen der Erdrinde mit dem Seismometer unter Benutzung künstlicher Erdbeben.

Von

E. Wiechert.

Vorgelegt in der Sitzung vom 29. Juni 1923.

Inhaltsübersicht.

Von der „Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft" und der Firma „Seismos", Hannover, sind Geldmittel für die Untersuchung der Erdrinde zur Verfügung gestellt worden. Ein Vertikalseismometer von zweieinhalbmillionenfacher Vergrößerung wurde gebaut. Sprengungen mit 30—35 kg in zirka 17 km Entfernung vom Apparat in den Steinbrüchen auf der Basaltkuppe „Bramburg", die dank dem Entgegenkommen der Firma H. Wegener beobachtet werden konnten, ergaben für die Laufgeschwindigkeit der direkten Wellen 4,8 km/sec. Kurz vor dem Eintreffen des Luftschalles wurden besondere Wellen bemerkt, deren Deutung noch unsicher ist. Es kann sich um Luft-Erd-Wechselwellen handeln, die vom Herd aus zunächst durch die Luft, dann durch den Erdboden gegangen sind, oder um ganz in der Erde verlaufende Wellen, welche im Erdinnern reflektiert wurden. Im letzteren Falle wäre für die reflektierende Fläche eine Tiefe von zirka 130 km anzunehmen. Ein Versuch der Unterscheidung der beiden Hypothesen ist in Vorbereitung.

1. Ein zweieinhalb millionenfach vergrößerndes Vertikalseismometer.

Für Untersuchungen der Beschaffenheit der Erdrinde stellte die „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft" mir im Herbst 1921 Geldmittel zur Verfügung. Im nächsten Jahr erhielt ich weitere Geldmittel und leihweise zwei Lichtschreiber von der Firma „Seismos" Hannover, welche sich die Aufgabe gestellt hat, die Seismik für bergmännische Untersuchungen der Erdrinde auszunutzen, und deren Leiter Dr. L. Mintrop seiner Zeit im Geophysikalischen Institut der Universität Göttingen bei mir seine Doktorarbeit über Bodenerschütterungen gemacht hat. Meine wichtigste Aufgabe bestand zunächst darin, ein Seismometer möglichst großer Empfindlichkeit zu bauen. Im Hinblick auf die Ziele wurde ein Vertikalseismometer gewählt. Die fortschreitende Geldentwertung zwang mehrfach während der Arbeit zur Änderung

des Planes. Statt der beabsichtigten sechsmillionenfachen Vergrößerung konnte zunächst nur eine zweieinhalbmillionenfache erreicht werden: auch fehlen noch Temperaturkompensation und Bedeckungskasten. — Es gelang, Ende des Jahres 1922 den Apparat gangbereit zu machen. Der Anfang des Jahres 1923 wurde dazu benutzt, den Apparat genau kennen zu lernen und seine „Kinderkrankheiten" zu beseitigen. Seit Anfang März haben wir ihn völlig „in der Hand".

Es wird photographische Registrierung benutzt, wobei einer der von Dr. Mintrop geliehenen Lichtschreiber angewandt wird. Einer Zeitsekunde entspricht etwa 1 cm; die Lichtlinie ist 1/10 mm dick, Reibung tritt nicht merklich auf, zur Unschädlichmachung der Eigenschwingungen dient eine regulierbare Luftdämpfung. Die Periode der Eigenschwingungen kann auf etwa $^1/_{30}$ sec als untere Grenze bis herauf zu $^1/_5$ sec und darüber eingestellt werden, doch ist wegen des Fehlens des Bedeckungskastens, der Temperaturkompensation und weiterer zwar geplanter, aber wegen Geldmangel noch nicht ausgeführter Hilfsvorrichtungen, das Arbeiten mit Perioden über $^1/_8$ sec so schwierig, daß wir sie praktisch nicht verwerten. Die Vergrößerung V, mit welcher sehr schnell verlaufende Erdschütterungen aufgezeichnet werden, ist fest gegeben, sie beträgt, wie schon mitgeteilt, bei der jetzigen Einrichtung $2^1/_2$ Millionen. Die Empfindlichkeit gegen Erderschütterungen, welche erheblich langsamer sind als die Eigenperiode des Apparates, ist proportional mit der „äquivalenten Indikatorlänge" $J = VL = Vg\,T^2/4\pi^2$, wobei g die Schwerkraft, T die Eigenperiode (bei ausgeschalteter Dämpfung), L die Länge eines Pendels bedeutet, welches die gleiche Schwingungsdauer haben würde. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde zunächst die Regulierung $T = {}^1/_{20}$ sec, $L = {}^1/_2$ mm, $J = 1{,}2$ km, später die Regulierung $T = {}^1/_8$ sec, $L = 4$ mm, $J = 10$ km benutzt. Die Zahlenangaben sind sämtlich sehr wenig genau, denn wir hatten noch nicht die Zeit, scharfe Messungen durchzuführen. — Die Dämpfung ist sehr stark; das Dämpfungsverhältnis (Verhältnis zweier aufeinander folgender Ausschläge nach verschiedenen Seiten) beträgt bei der ersten Regulierung etwa $2^1/_2:1$, bei der zweiten Regulierung ist die Bewegung aperiodisch.

Der Apparat steht im „Erdbebenhaus" des Geophysikalischen Instituts der Universität auf dem Hainberg bei Göttingen, auf Muschelkalkuntergrund, welcher einen Betonüberzug erhalten hat.

Für das Seismometer gibt es keine Bodenruhe mehr; immer ist eine erhebliche Bewegung des Lichtpunktes vorhanden.

Bei der ersten Regulierung sinkt die Schwingungsweite manchmal bis unter 1 mm herab, bei der zweiten Regulierung haben wir bisher noch nicht kleinere Schwingungsweiten als ein paar Millimeter gesehen. Man wird bedenken müssen, daß 1 mm Ausschlag etwa eine Bewegung des Erdbodens um die Größe eines Atoms im Verband fester Körper oder Flüssigkeiten bedeutet! Mir kam der Gedanke, die beständige Unruhe könne vielleicht eine Brownsche Molekularbewegung darstellen, doch zeigt eine einfache Ueberschlagsrechnung, daß die Bodenunruhe sehr viel größer ist. — Die Unruhe hängt im weiten Maße mit dem Betrieb der nahen Stadt zusammen. Störend ist insbesondere der Eisenbahnverkehr; der Bahnhof liegt zwar $2^1/_2$ km vom Erdbebenhaus entfernt, aber dennoch haben wir ihn sehr zu fürchten. Ein einlaufender D-Zug gibt Schwingungen von mehreren Millimetern; so müssen wir die Versuche möglichst dem Fahrplan anpassen. Die Güterzüge, deren Fahrzeiten uns unbekannt sind, fahren glücklicherweise im Bereich Göttingens sehr langsam. Ein Wagen auf der Herzberger Landstraße, die etwa 100 m entfernt am Erdbebenhaus vorübergeht, verursacht Ausschläge von mehreren Zentimetern, zerstört also jede Arbeitsmöglichkeit. Läßt man in 160 m Entfernung vom Erdbebenhaus ein Gewicht von 20 kg aus 2 m Höhe auf den Erdboden fallen, so entsteht ein „Erdbeben“, welches zu Ausschlägen von über 1 cm nach beiden Seiten Anlaß gibt. Erreicht der Wind 6 m/sec, so wird er recht störend.

Der Beobachter, welcher den Apparat und den Lichtschreiber bedient, sitzt auf einer Plattform, die mit Ketten von der Decke des Erdbebenhauses herabhängt; dennoch muß er sich des äußersten Phlegmas befleißigen, denn jede lebhafte Bewegung hat störende Ausschläge zur Folge.

Man erkennt, wie die hohe Empfindlichkeit des Apparates ernste Schwierigkeiten in der Anwendung mit sich bringt. Es ist bei den Beobachtungen Geduld und auch „Glück“ notwendig.

Für den Bau des Apparates sind verschiedene Werkstätten tätig gewesen. Die feinmechanischen Teile wurden von der Firma Georg Bartels, Inhaber: O. Cordes und K. Reichert, hier, angefertigt; einige besonders wichtige Teile, deren Anfertigung unter meinen Augen mir notwendig schien, wurden mit großem Geschick von Herrn Studienassessor F. Hubert hergestellt. Bei dem Aufbau haben die Herren Assistenten F. Hubert, G. Krumbach, W. Haubold und einige Studenten, darunter besonders Herr J. Brand, geholfen. Die eigentliche Regulierung und Bedienung des Apparates liegt in Händen von F. Hubert.

2. Anwendung.

Weiterhin soll eine Anwendung des neuen Seismometers dargelegt werden, welche die Arbeitsrichtung angibt.

Auf der Bramburg, einer Basaltkuppe von 460 m Seehöhe in der Nachbarschaft von Göttingen, befinden sich Steinbrüche der Firma „Hermann Wegener, Basalt-, Keuper- und Granitwerke, Bramburg bei Adelebsen". Der Betrieb verlangt dauernd kleinere und von Zeit zu Zeit größere Sprengungen. Die letzteren, von etwa 10 kg Dynamit ab, kommen für uns in Betracht. Die Firma gestattete in dankenswerter Weise die Sprengungen für unsere Zwecke zu verwenden, wobei uns Herr Betriebsleiter Docken in liebenswürdiger Weise weitgehend unterstützte. So haben wir bisher dreimal größere Sprengungen beobachtet: am 7. Mai, am 15. Mai und am 19. Juni 1923.

Am 7. Mai waren „Erde und Himmel" gegen uns; die erste Hälfte der Beobachtungszeit wurde durch Wagen auf der Herzberger Landstraße unbrauchbar gemacht, die zweite Hälfte durch ein Gewitter. Daher bestand die einzige Ausbeute der Beobachtungen in der an sich ja recht interessanten seismischen Aufnahme von Donnerschlägen.

Am 15. Mai und am 19. Juni begünstigte uns das Geschick. Die Wetterlage war ruhig, der Wind erreichte höchstens etwa 4 m/sec. Um die Störungen der Wagen auf der Herzberger Landstraße zu verhüten, sperrten wir diese durch Wachen im Bereich des Instituts ab. Die Wache auf der einen Seite stand bei dem Gasthaus „Rhons" in 0,6 km vom Erdbebenhaus, die andere bei der „Knochenmühle" in 1 km Entfernung. Es gelang durch „gute Worte", denen teilweise durch Geld Nachdruck gegeben wurde, beide Male Wagenstörungen fern zu halten. — Ein Fußweg, der auf der der Landstraße abgewandten Seite in etwa 40 m Entfernung vom Apparat vorübergeht, wurde ebenfalls durch Wachen gesperrt. Hier waren die Fußgänger leicht zu bewegen, durch einen Umweg die Nähe des Erdbebenhauses zu meiden.

Am 15. Mai wurde die erste vorhin beschriebene Regulierung ($J = 1{,}2$ km) des Seismometers, am 19. Juni die zweite ($J = 10$ km) benutzt. Am 15. Mai wurde auf der Bramburg eine 4 m tiefe Mine gesprengt, die eine Ladung von 30 kg Dynamit hatte. Ihr entsprach in Göttingen ein schönes Bebenbild mit Ausschlägen, deren Schwingungsweite (gemessen von einer Seite zur anderen) $8^1/_2$ mm erreichte. Die Bodenunruhe ergab zu jener Zeit nur etwa fünfmal kleinere Schwingungen. Die großen Schwingungen des Bebens begannen recht scharf 43,1 Sekunden nach der Explosion. Die Boden-

erschütterungen sind aber nach meinem Urteil schon früher etwa von 41,7 Sekunden ab gut erkennbar. Das Ende der Schwingungen liegt bei etwa 44,7 Sekunden. — Der Luftschall wurde beim Institut deutlich gehört, so ergab sich die Vermutung, der Apparat habe vielleicht die Wirkung des Luftschalles aufgezeichnet. Die Lufttemperatur betrug 10° Cels., der Wind wehte mit etwa 4 m/sec ziemlich in der Richtung von der Bramburg nach dem Institut. Die Wolken zogen schnell, so daß in höheren Luftschichten, die hier schon in Betracht kommen, mit einer erheblich größeren Geschwindigkeit zu rechnen war. Ich nahm 8 m/sec an, dann ergibt sich für den Schall eine Laufgeschwindigkeit von 338 + 8 = 346 m/sec und also bei der Entfernung 16,7 km eine Laufzeit von 48,3 m/sec. Diese Zahl liegt so hoch über den Zeitwerten der Registrierung, daß ein grober Beobachtungsfehler von fünf Sekunden bei der Zeitbestimmung auf der Bramburg angenommen werden müßte, wenn man die Registrierung für eine Wirkung des Luftschalles ansehen wollte. Ein solcher Fehler scheint bei der Sorgfalt der Zeitmessung ausgeschlossen. In der Tat wurden die Resultate durch die späteren Beobachtungen am 19. Juni bestätigt. Für die Beobachtungen auf der Bramburg wurden ein Schiffschronometer sowie — für die Feststellung der Zehntelsekunden — eine schnell laufende Stoppuhr verwendet, und unmittelbar vor und nach den Sprengungen mit Hilfe des Fernsprechers Uhrenvergleiche mit der Beobachtungsuhr in Göttingen gemacht. Die Eintreffszeit des Luftschalles, 48 Sekunden, ist im Diagramm durch kleine Erschütterungen gut angezeigt. — Im übrigen lassen sich keine deutlich ausgeprägten Einsätze erkennen, welche auf Rechnung der Explosion zu setzen sind. 3½ Sekunden nach der Sprengung zeigt sich zwar ein kurzer Zug schneller Schwingungen, der jedoch so geringe Ausschläge besitzt, daß eine Zuordnung zur Sprengung uns unsicher schien.

Angesichts der Erfahrungen wurde für die Beobachtungen am 19. Juni eine noch schärfere Zeitbestimmung erstrebt. Es wurden die Zeiten auf der Bramburg auf drei verschiedenen Wegen auf die Beobachtungsuhr in Göttingen („Utzschneider") bezogen, welche die Zeitmarkierung der Seismometerregistrierung bewirkte. Auf der Bramburg beobachtete in früherer Weise Herr Assistent G. Krumbach, der in Herrn stud. G. Demel eine Hilfe hatte, welche ihm die Schreibarbeit abnahm. Ganz unabhängig von dieser Gruppe wurden die Zeiten von Herrn Kollegen Prof. Dr. Angenheister bestimmt, der die Güte hatte, sich an der Arbeit zu beteiligen. Er benutzte ein Beobachtungschronometer,

welches die Sternwarte zur Verfügung gestellt hatte. Der dritte Weg benutzte die Reichsfernsprecheinrichtung. Auf der Bramburg stand Herr Bauführer Niemeyer, der uns freundlichst seine Hilfe gewährte, an der Fernsprechstelle und rief, sowie er den Schall hörte, das Wort „Schuß“ in den Apparat hinein. In Göttingen saß im Uhrenraum die Sekretärin des Instituts, Frl. Struckmeyer, mit dem Telephon am Ohr. Sie wiederholte sofort das Wort „Schuß“. Im Uhrenraum saß auch ich, die Augen auf die Utzschneideruhr gerichtet. Ich hatte das Telephon eines Phonophores (Apparat für Schwerhörige) am Ohr, während das zugehörige Mikrophon neben dem Fernsprecher stand. So hörte ich direkt das von Herrn Niemeyer gerufene Wort „Schuß“, und brauchte also die Vermittelung von Frl. Struckmeyer nicht. Diese Vermittelung kam den übrigen Beteiligten zugute. Frl. Struckmeyer hielt nämlich an ihrem Munde ein Mikrophon unserer Haustelegraphie. Eine Telephonstelle befand sich oben auf der Beobachtungsplattform beim Horchposten, ein anderes im Erdbebenhaus, bei Herrn Assessor Hubert, der am Apparat saß. So konnte beständig eine Verbindung zwischen der Bramburg und den Beobachtern im Institut aufrecht erhalten werden. Insbesondere wurden die Beobachter auf die einzelnen Sprengungen aufmerksam gemacht. — Die von Angenheister, Krumbach und mir gemachten Zeitbestimmungen stimmten gut zusammen, so daß irgend ein erheblicher Zeitfehler völlig ausgeschlossen war. Es ergab sich wieder, daß die Hauptregistrierung der Erschütterung vor dem Eintreffen des Luftschalles stattfand, daß also auch am 15. Mai ein Irrtum der Zeitbestimmung nicht vorgekommen war.

Der Unterschied in der Zeitbestimmung der Beobachter Angenheister und Krumbach für die für unsere Ziele in Betracht kommende 5 m tiefe Mine von 35 kg beträgt 0,4 Sekunden. Es wirken hier wohl der Unterschied der Auffassung der Explosion und auch Beobachtungsfehler bei der Zeitvergleichung mit Göttingen mit. Für die weitere Auswertung ist das Mittel aus beiden Beobachtungen genommen worden.

Das Bild der Registrierung stimmt in den Einzelheiten mit dem vom 15. Mai zusammen, wenn auch die Intensitätsverhältnisse wesentlich andere sind. Das letztere ist nicht auffällig. da die Mine anders angelegt und das Seismometer anders reguliert war. Schon 40,1 Sekunde nach der Explosion der Mine von 35 kg ist ein starker Ausschlag zu bemerken. Die nachträgliche Untersuchung der Registrierung vom 15. Mai zeigt zur entsprechenden Zeit ebenfalls eine besondere Zacke, die bei ihrer Kleinheit damals

von uns nicht mehr als zugehörig zur Erschütterung erkannt wurde. In dem ganzen Bereich von 40,1 Sekunden bis 45,1 Sekunden kann man die beiden Registrierungen Phase auf Phase recht wohl auf einander beziehen. Die Wirkung des Luftschalles ist auch bei der Registrierung vom 19. Juni, wo die Laufzeit wieder zirka 48 sec beträgt, angedeutet, tritt aber wieder aus der Bodenunruhe wenig hervor.

Mit großer Deutlichkeit zeigt sich jetzt das Auftreten von Erderschütterungen 3,5 Sekunden nach der Explosion; also ist zu schließen, daß auch die am 15. Mai an gleicher Stelle gefundenen Wellen durch die Explosion verursacht worden sind. Ein weiteres Auftreten von Wellen infolge der Explosion konnte wieder nicht sicher festgestellt werden.

3. Deutung der Beobachtungen.

Die Wellen, welche 3,5 Sekunden nach der Sprengung auf der Bramburg in Göttingen eintreffen, stellen offenbar den gewöhnlichen Einsatz der Erderschütterungen bei Erdbeben dar. Es ergibt sich für die 16,7 km betragende Entfernung eine Laufzeit von

4,8 km/sec.

Für Entfernungen von der Größenordnung 100 km wurden für Erdbeben Laufgeschwindigkeiten von 5,8 km sec festgestellt. Der kleinere hier gefundene Wert 4,8 km/sec entspricht gut dem Umstand, daß bei der Nähe der Station vom Herde sehr oberflächlich gelagerte Schichten die Wellen übermitteln. — Schon Sprengstoffmengen von 30—35 kg haben in unserem Falle genügt, um bei zirka 17 km Abstand ein positives Resultat zu erhalten. *So scheint die sichere Gewähr geboten, daß es möglich sein wird, bei verhältnismäßig kleinem Aufwand mittels künstlicher Beben eine Laufzeitkurve für Nahbeben herzustellen, wie sie nötig ist, um die Lagerung der für die Geologie in Betracht kommenden Erdschichten festzustellen.*

Was bedeuten nun die so gut ausgeprägten Wellen, welche einige Sekunden vor dem Luftschall eintreten? Es zeigen sich mehrere Möglichkeiten der Erklärung. Zunächst könnte man an sehr langsam sich fortpflanzende Erderschütterungen denken. Die Laufzeit der hier in Betracht kommenden Wellen beträgt zirka 04 Sekunden. Direkt kommenden Wellen müßte alo eine Geschwindigkeit von rund 16.7/40 = 0,42 km/sec zugeschrieben werden. Nur in sehr weichen Erdschichten kommen solche Geschwindig-

keiten vor, und derartige Schichten als Verbindung zwischen der Bramburg und Göttingen gibt es nicht, folglich scheidet diese Erklärungsmöglichkeit aus.

So bleiben, soviel ich sehe, nur noch zwei Möglichkeiten der Erklärung übrig, die ich als „Hypothese der Luft-Erd-Wechselwellen“ und „Hypothese der reflektierten Wellen“ unterscheiden will. Sie sollen weiterhin beide diskutiert werden; eine sichere Entscheidung darüber, welche von ihnen hier zutrifft, kann noch nicht gegeben werden.

I. Hypothese der Luft-Erd-Wechselwellen. Vom Herd geht eine Luftdruckwelle in die Ferne, die überall wo sie hinkommt, den Erdboden erschüttert. Die erregten Bodenschwingungen laufen dann ihrerseits in die Ferne und zwar mit viel größerer Geschwindigkeit als der Luftschall. So ist zu folgern, daß nach dem Eintreffen der ersten Bodenwellen — 3,5 Sekunden in unserem Falle — bis zum Eintreffen des direkten Luftschalles fortdauernd neue Wellen ankommen müssen, die als „Wechselwellen“ anfänglich durch die Luft und dann durch den Boden gegangen sind. Daß der direkte Schall eine sehr starke Wirkung ausüben kann, habe ich schon 1906 bei meinen ersten Beobachtungen mit einem stark vergrößernden Seismometer (damals 50000 Mal) auf dem Schießplatz Meppen erfahren. Es zeigte sich die Wirkung des Luftschalles vielmals stärker als die Wirkung der durch den Boden kommenden Wellen. Ich fand, daß die Ankunft der hörbaren Luftwellen mit den starken Wirkungen auf das Seismometer zusammen fiel; die unterwegs erregten Wechselwellen kamen nicht merklich zur Geltung. Bei den jetzigen Beobachtungen ist die Wirkung der direkten Schallwellen nur gering, geringer als die Wirkung der 3—8 Sekunden vorher eintreffenden Wellen. Will man trotzdem annehmen, daß deren Ausschläge durch Wechselwellen erregt sind, so wäre zu schließen, daß die Wellen von der Bramburg bis zur Entfernung 1—3 km von der Station durch die Luft und dann durch die Erde gelaufen sind. Sie müßten den Übergang etwa in den weichen Schichten des Leinetals gemacht haben, welches der Station im Westen nach der Bramburg hin vorgelagert ist. Dieser Übergang scheint sehr wohl möglich. Bedenklich stimmt aber die Bemerkung, daß die Wirkung der direkt ankommenden Luftschallwellen sich geringer zeigt als diese indirekte, während doch erfahrungsmäßig seismische Wellen kurzer Periode, die nahe der Oberfläche durch die Erde laufen, sehr starke Schwächung erfahren. So scheint es mir kaum denkbar, die Beobachtungen durch die Annahme von Wechselwellen zu erklären.

Bei der Wichtigkeit der Angelegenheit wird man aber mit der Möglichkeit bis auf weiteres rechnen müssen.

II. Hypothese der Reflexion. Der unregelmäßigen Lagerung der Massen an der Erdoberfläche steht nach mannigfachen Erfahrungen ein sehr regelmäßiger Bau des tiefen Erdinnern gegenüber. Geodäsie und Geophysik vereinigen sich zu der Folgerung, daß die Unregelmäßigkeiten sich auf eine verhältnismäßig sehr dünne Rinde beschränken, welche auf einer Unterlage aufruht, die gegenüber den lange wirkenden Kräften des geologischen Wandels nachgiebig wie eine Flüssigkeit ist. Die Rinde schwimmt gewissermaßen auf dieser Unterlage. Aus geodätischen Untersuchungen in Amerika wurde von J. F. Hayford gefolgert, daß die Massenunregelmäßigkeiten wahrscheinlich in Tiefe von etwa 120 km aufhören. Bei Untersuchungen von Nahbeben in Europa fand A. Mohorovicic, daß in 200—300 km Entfernung vom Bebenherd im Anfang des Bebens neuartige Wellen auftauchen; er folgerte, daß in rund 60 km Tiefe eine Unstetigkeitsfläche liege, wo die Geschwindigkeit der Wellen sich plötzlich ändert und zwar so, daß sie unten größer ist als oben. Es liegt nahe, hier die Grenze der unregelmäßigen Erdrinde zu suchen. — W. Bowie reduzierte 1921 die Hayford'sche Zahl auf 60—96 km, H. S. Washington folgerte 1922 aus den beobachteten Dichten der Gesteine der Erdoberfläche für die im angegebenen Sinn schwimmende Erdrinde eine Dicke von zirka 59 km.

In 1250 km Tiefe liegt nach den Erdbebenbeobachtungen eine Grenze, wo das Verhalten der Materie des Erdkörpers eine starke Änderung zeigt. Oberhalb der Grenze nimmt die Geschwindigkeit der Erdbebenwellen bis nahe zur Oberfläche sehr gleichmäßig ab; wahrscheinlich bleibt das Material dasselbe, und wird die Abnahme der Geschwindigkeit durch die Abnahme des Druckes und der Temperatur bewirkt. Extrapoliert man die Ergebnisse für die Tiefe bis zur Oberfläche, so wird man für diese auf eine Geschwindigkeit der longitudinalen Wellen von 7.2—7.4 km/sec geführt. Die Geschwindigkeit von 8 km/sec ergibt sich dabei etwa für eine Tiefe von 150 km. In den tieferen Schichten der unregelmäßigen Erdrinde beträgt die Geschwindigkeit der longitudinalen Wellen nach den Beobachtungen von Nahbeben etwa 6 km/sec. So wird angedeutet, daß wir für die Nähe der Erdoberfläche nicht mehr mit stetiger Änderung der Geschwindigkeit rechnen dürfen. Eine sprunghafte Änderung sollen wir nach den erwähnten Ausführungen von Mohorovicic in der Tiefe von 60 km annehmen. Mohorovicic findet aber weiter, daß in einer Entfernung von un-

gefähr 1400 km vom Herd am Anfang des Bebens nochmals neue Wellen auftauchen. Er schließt daher, daß wohl noch eine zweite Unstetigkeitsfläche vorhanden sei. Nach den Rechnungen für Fernbeben wäre den Strahlen, welche in 1400 km zur Oberfläche kommen, eine größte Tiefe von zirka 160 km zuzuschreiben. In einer Tiefe von dieser Größenordnung wäre also die zweite Unstetigkeitsfläche zu vermuten. Man wird so zu der Vorstellung geführt, daß jenes gleichförmige Baumaterial der Erde, dessen untere Grenze bei 1250 km liegt, bis ungefähr 160 km heraufreicht und hier von einer Schicht überdeckt wird, welche die plastischen Unterlagen für die unregelmäßige Rinde darstellt. Bei dieser Vorstellung wäre in der Nähe der Erdoberfläche zweimal ein Sprung in der Geschwindigkeit der Erdbebenwellen zu erwarten: an der unteren Grenze der Rinde und an der unteren Grenze der plastischen Zwischenschicht. Offen bleibt die Frage, ob dabei regelmäßige Reflexionen der Wellen anzunehmen sind, welche die Grenzflächen durchsetzen. Hierbei kommt in Betracht, ob der Übergang jäh genug ist und ob die etwaigen Unregelmäßigkeiten der betreffenden Grenzfläche gering sind.

Im Hinblick auf solche Überlegungen gewinnen die Versuchsergebnisse der Sprengungen auf der Bramburg erhebliches Interesse. Man könnte nämlich die Vermutung hegen, daß es sich bei den kurz vor dem Luftschall eintretenden Erschütterungen um Wellen handele, welche in der Tiefe gespiegelt worden sind. Für die Wellen wäre eine mittlere Geschwindigkeit von 6—7 km/sec zu erwarten. Wird für eine Überschlagsrechnung $6^1/_2$ km/sec gewählt, und bedenkt man, daß die Laufzeit herunter und herauf im ganzen zirka 40 Sekunden beträgt, so würde sich eine Tiefe der spiegelnden Fläche von ungefähr 130 km ergeben. Es scheint wohl möglich, daß wir hier die untere Grenze der plastischen Zwischenschicht wirksam sehen; diese würde dann etwas höher beginnen, als vorhin geschätzt wurde.

Gegen die Hypothese der Spiegelung wird man vielleicht sofort einwenden, daß sie den beim Seismometer eintreffenden Wellen den gewaltigen Weg von zirka 260 km und überdies eine die Intensität stark herabsetzende partielle Reflexion zuschreibt. Man wird daran erinnern, daß schon die direkten Wellen, welche doch nur einen Weg von etwa 17 km zurücklegen und keine Reflexion erleiden, in sehr geringer Intensität ankommen. Gegen die Stichhaltigkeit dieser Überlegungen lassen sich aber Einwendungen machen. Die Reflexion erfolgt bei fast senkrechtem Einfall, daher verhalten sich die Amplituden der einfallenden und der reflektierten

Wellen wie $1 + (c_2 \varrho_2 / c_1 \varrho_1) : 1 - (c_2 \varrho_2 / c_1 \varrho_1)$, wobei $c_1, \varrho_1, c_2, \varrho_2$ Wellengeschwindigkeit und Dichte auf der Vorderseite und der Rückseite bedeuten. Werden für eine Überschlagungsrechnung c_2 und ϱ_2 um je $^1/_6$ größer als c_1 und ϱ_1 angenommen, so wäre die Amplitude der reflektierten Wellen sieben Mal kleiner als die der ankommenden Wellen. Die Reflektion ergäbe also den Schwächungsfaktor $^1/_7$. Der Weg der reflektierten Wellen ist etwa fünfzehn Mal größer als der der direkten Wellen. Dem entspricht, wenn sonst keine Störungen vorliegen, eine fünfzehnfache Verminderung der Amplitude. Da die reflektierten Wellen nahezu senkrecht von unten kommen und an der Erdoberfläche wieder reflektiert werden, erfährt das Seismometer eine doppelt so große Bewegung als der Amplitude der ankommenden Wellen entspricht; die direkten Wellen, wenn wir streifenden Einfall annehmen, werden vom Vertikalseismometer mit $^1/_3$ ihrer Amplitude aufgezeichnet[1]). So ergibt sich zugunsten der reflektierten Wellen ein Faktor von zirka 6. Im ganzen hätten wir, abgesehen von den Wegstörungen, für die reflektierten Wellen einen Schwächungsfaktor von $(15 \times 7)/6 = {}^1/_{17}$. Die Wegstörungen sind nun aber ganz gewiß für die nahezu horizontal verlaufenden direkten Wellen sehr viel größer als für die nahezu senkrecht verlaufenden reflektierten Wellen, darum scheint wohl möglich, daß der Vorteil schließlich doch auf Seiten der reflektierten Wellen ist.

Es bietet sich der Gedanke, die Hypothese der Reflexion durch Heranziehung früherer Beobachtungen über Nahbeben zu prüfen. Ich habe die Resultate verwertet, welche bei der Explosion von Oppau am 21. September 1921 gewonnen wurden. Hier liegt die Veröffentlichung der Registrierkurven verschiedener Stationen vor[2]). Andeutungen der Reflexion sind, wie mir scheint, vorhanden, doch bin ich zu keinem sicheren Schluß gekommen.

Eine Prüfung der Frage, ob etwa die Hypothese der Reflexion von vornherein auszuschließen sei, kann gewonnen werden, wenn die Energie der ankommenden Wellen mit der Energie der Sprengung verglichen wird. Für die vom Seismometer besonders ausgezeichneten Wellen ergibt sich eine Amplitude (halbseitiger Ausschlag) der Erdbodenbewegung von zirka $^1/_{10^6}$ mm und eine Periode von zirka $^1/_7$ Sekunde. Wellen dieser Größe umfassen in dem Diagramm eine Zeit von rund einer Sekunde, entsprechend einem durch-

---

1) E. Wiechert, Nachrichten d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Klasse, 1907, S. 39.

2) O. Hecker, Veröffentlichungen d. Hauptstation f. Erdbebenforschung in Jena, Heft 2, 1922.

laufenen Weg von $d = 3$ km, wenn wir eine Wellengeschwindigkeit von rund 3 km/sec annehmen. Zu diesen Wellen gehört eine Amplitude der hypothetischen von unten heraufkommenden Wellen von $0{,}5.10^{-7}$ cm und eine maximale Geschwindigkeit der Bodenbewegung von $v = 0{,}5.10^{-7}.2\pi/T$, wobei T $(= {}^1/_7$ sec) die Periode ist. Stellen wir uns dementsprechend eine Halbkugelschale der Dicke $d = 3$ km und mit dem Radius $r = 2H = 260$ km vor, die in der Volumeinheit die Schwingungsenergie $(v^2/2)\varrho$ enthält, wobei ϱ die Dichte ist und also etwa $2^1/_2$ beträgt, so ergäbe sich für die Strahlungsenergie der Betrag $(v^2/2)\varrho.2\pi r^2 d$. Für die vom Herde selbst ausgestrahlte Energie ist dieser Betrag fünfzigfach zu vergrößern, da wir bei der Reflexion eine Schwächung auf etwa $(^1/_7)^2$ annehmen. Die Erdbebenaufzeichnung bietet noch andere Wellen dar als die berücksichtigten, so mag noch der Faktor 2 hinzugefügt werden. Wir erhalten dann gemäß unserer Hypothese für die von der Bramburg in Form von Erderschütterungen ausgestrahlte Energie den Betrag von $100.(v^2/2).2\pi r^2 d$ = zirka 20 kg-Kalorien. 35 kg Sprengstoff wurden verwandt: die ganze Sprengenergie ist demgemäß auf zirka 40000 kg-Kalorien zu schätzen, wobei wegen der Höhe der Sprengtemperatur nahezu der ganze Betrag als Arbeit zur Verfügung steht. Wir erkennen, daß nach unserer Hypothese zirka $^1/_{2000}$ der Sprengenergie den Erderschütterungen zugeschrieben werden müßte. Es scheint, daß dieser Betrag eine durchaus annehmbare Größe hat, so daß sich hier ein verhängnisvoller Einwand gegen die Hypothese der Reflexion nicht ergibt.

Ich hoffe, daß es in absehbarer Zeit möglich sein wird, durch weitere Versuche eine Entscheidung zwischen den beiden Hypothesen der Wechselwellen und der reflektierten Wellen herbeizuführen. Vorbereitungen dazu werden getroffen.

Göttingen, den 29. Juni 1923.

E. Wiechert.

Anmerkung bei der Korrektur. Am 10. Juli ermöglichte uns die Firma H. Wegener erneut, Erderschütterungen infolge von Sprengungen in den Steinbrüchen auf der Bramburg zu beobachten. Die Lufttemperatur betrug 30° C, der Wind wehte ziemlich genau in der Richtung vom Geophysikalischen Institut nach der Sprengstelle; wir benutzten wieder die zweite Regulierung des Seismometers ($J = 10$ km). — Die Firma knüpfte diesmal an die Sprengungen die Prüfung eines stärker wirkenden Sprengstoffes; die Folge war, daß die Sprengungen sich über eine längere Zeit erstreckten und es uns darum nicht möglich war, die

Absperrung der Herzberger Landstraße gegen Wagenverkehr in der früheren Weise durchzuführen. So sind leider die beiden für uns in Betracht kommenden Sprengungen durch Wagen gestört worden. Dennoch ergab die größere der Sprengungen, die an Stärke alle bisher von uns beobachteten Bramburg-Sprengungen übertraf, sehr wertvolle Ergebnisse. Wichtig vor allem ist, daß wieder die Beobachtbarkeit der direkten Wellen erwiesen wurde, indem diese sich aus der störenden Bodenunruhe stark heraushoben. (Schwingungsweite des Lichtpunktes bis 13 mm, etwa doppelt so viel als die Schwingungsweite infolge der Bodenunruhe.) Auch die Wellen vor dem Eintreffen des Schalles traten wieder deutlich auf, aber diese zeigen nun ein wesentlich anderes Bild als in beiden früheren Fällen, sie liegen vor allem später als bisher. Während bei der Sprengung am 19. Juni die Bewegung ca. 45 Sekunden nach der Sprengung schon aufhörte, trat sie jetzt erst 46 Sekunden nach der Sprengung stark hervor. Nach dem Vergleich der Bebenbilder möchte ich schließen, daß die größeren Bodenschwingungen am 10. Juli etwa 2 Sekunden später liegen als am 19. Juni. Fast scheint es, als ob dieser Umstand zu Gunsten der Hypothese der Wechselwellen spräche. Bei Annahme dieser Hypothese ist der Unterschied in der Lage der Wellen leicht durch den Gegensatz der Windrichtungen zu erklären. Beachtet man die höhere Temperatur am 10. Juli (Differenz 13° C), so wäre nach den Diagrammen auf eine Verschiebung der Wellen durch den Wind um 3 Sekunden zu schließen. Nun betrug die Windstärke in den beiden Fällen etwa 3—5 m/sec. Also bestand für den Bodenwind ein Unterschied der Luftbewegung von 6—10 m/sec. Um die 3 Sekunden Differenz der Laufzeit zu erklären, müßte ein Unterschied in der Luftbewegung von etwa 20 m/sec. angenommen werden. Da hier wohl die Luftbewegung in höheren Schichten der Atmosphäre in Betracht kommt, lassen sich Zahlen vielleicht vereinigen. — Ich möchte durchaus nicht glauben, daß nun schon zwischen den beiden Hypothesen der Wechselwellen und der reflektierten Wellen eine Entscheidung gefallen wäre, denn es ist noch nicht bekannt, wie weit für die Erregung der in die Ferne laufenden Erderschütterungen neben dem direkten Stoß die fallenden Gesteinsmassen und die am Herde entstehenden Bodenschwingungen in Betracht kommen. Ferner ist zu bedenken, daß bei der Sprengung vom 10. Juli die Wagenstörungen vielleicht die Anfangsphasen der hier in Betracht kommenden Wellen unkenntlich gemacht haben.

In meiner am 29. Juni vorgelegten Arbeit habe ich zum Schluß

die Bemerkung gemacht, es seien Vorbereitungen zur Unterscheidung der beiden Hypothesen im Gange. Die Vorbereitungen bestehen in dem Bau eines reisefähigen Seismometers. Die höchst unerfreulichen Störungen der Versuche vom 10. Juli durch Wagen zeigen an einem weiteren Beispiel eindringlich, welche Bedeutung dem Reise-Seismometer für die Untersuchungen im allgemeinen beizulegen ist. Die Empfindlichkeit des in Göttingen feststehenden Seismometers kann bei Sprengungen, die unseren Bedürfnissen nicht angepaßt sind, leider nur in tiefer Nacht mit einiger Sicherheit des Erfolges ausgenutzt werden.

Göttingen, den 14. Juli 1923.

E. Wiechert.

Über das Verhalten von $\frac{1}{\zeta(s)}$ auf der Geraden $\sigma = 1$.

Von

Harald Bohr in Kopenhagen und **Edmund Landau.**

Vorgelegt von E. Landau in der Sitzung vom 15. Juni 1923.

Einleitung.

$\frac{1}{\zeta(s)}$ ist bekanntlich auf der Geraden $\sigma = 1$ nicht beschränkt, wie Bohr[1]) bewiesen hat. Hierbei ging er von der Eulerschen Produktdarstellung

(1) $$\frac{1}{\zeta(s)} = \prod_{\nu=1}^{\infty}\left(1 - \frac{1}{p_\nu^s}\right) \quad (p_\nu \text{ die } \nu\text{te Primzahl, } \sigma > 1)$$

aus und wandte den Kroneckerschen Approximationssatz auf die linear unabhängigen Zahlen $\log p_\nu$ $(\nu = 1, \ldots, N)$ an.

Man war jedoch bis jetzt nicht imstande gewesen, irgend eine mit t ins Unendliche wachsende Funktion $\psi(t)$ explizite anzugeben, für die

(2) $$\frac{1}{\zeta(1+ti)} \neq o(\psi(t))$$

ist.

Kürzlich hat nun Landau[2]) den Kroneckerschen Satz dahin verschärft, daß eine Schranke für den approximierenden Wert der Variablen angegeben wird. Er war dadurch in der Lage, das obige Desideratum zu erfüllen, d. h. ein $\psi(t)$ mit (2) anzugeben. Jedoch haben wir alsbald erkannt, daß sich (2) mit der besseren Funktion

$$\psi(t) = \frac{\log\log t}{\log\log\log t}$$

1) *Sur l'existence de valeurs arbitrairement petites de la fonction* $\zeta(s) = \zeta(\sigma + it)$ *de Riemann pour* $\sigma > 1$ [Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger, Jahrgang 1911, S. 201—208].

2) *Über diophantische Approximationen* (עַל אַפְּרוֹקְסִימַצְיוֹת דִּיאוֹפַנְטִיּוֹת) [Scripta universitatis atque bibliothecae Hierosolymitanarum, Bd. I (1923), No. 1, 4 S.].

erreichen läßt, indem die Landausche Abschätzungsmethode nicht an seinen Beweis des Kroneckerschen Satzes angeschlossen wird, sondern an einen anderen von Bohr[3] herrührenden. Das Ziel unserer Arbeit ist dieser

Hauptsatz: $$\frac{1}{\zeta(1+ti)} \neq o\left(\frac{\log\log t}{\log\log\log t}\right).$$

Mit anderen Worten: Es gibt eine absolute positive Konstante a, so daß es zu jedem reellen τ ein $t > \tau$ derart gibt, daß

$$\left|\frac{1}{\zeta(1+ti)}\right| > a\frac{\log\log t}{\log\log\log t}$$

ist.

Entsprechend hatten wir[4] schon 1910 bewiesen:

$$\zeta(1+ti) \neq o(\log\log t).$$

Daß diese Schranken einigermaßen gut sein können, ergibt sich durch Vergleich mit dem von Herrn Littlewood[5] bewiesenen Satz: Falls die Riemannsche Vermutung richtig ist, ist sowohl

$$\frac{1}{\zeta(1+ti)} = O(\log\log t)$$

als auch

$$\zeta(1+ti) = O(\log\log t).$$

---

[3] *Another Proof of Kronecker's Theorem* [Proceedings of the London Mathematical Society, Ser. III, Bd. XXI (1923), S. 315—316].

[4] Bohr und Landau, *Über das Verhalten von $\zeta(s)$ und $\zeta_\varkappa(s)$ in der Nähe der Geraden $\sigma = 1$* [Diese Nachrichten, Jahrgang 1910, S. 303—330].

[5] Herrn Littlewoods unpublizierter Beweis lautet: Wie Bohr und Landau (*Beiträge zur Theorie der Riemannschen Zetafunktion* [Mathematische Annalen, Bd. LXXIV (1913), S. 3—30]) bewiesen haben, ist unter Annahme der Riemannschen Vermutung gleichmäßig

$$\frac{\zeta'}{\zeta}(s) = O(\log\log t) \text{ für } \sigma \geqq 1.$$

Hieraus folgt

$$\text{Max.}\left(\log\frac{1}{|\zeta(1+ti)|}, \log|\zeta(1+ti)|\right) = |\Re\log\zeta(1+ti)| \leqq |\log\zeta(1+ti)|$$

$$= \left|\log\zeta\left(1+\frac{1}{\log\log t}+ti\right) - \int_{1+\frac{1}{\log\log t}+ti}^{1+ti}\frac{\zeta'}{\zeta}(s)\,ds\right|$$

$$\leqq \left|\log\zeta\left(1+\frac{1}{\log\log t}\right)\right| + O\left(\frac{1}{\log\log t}\log\log t\right)$$

$$= \log\log\log t + O(1).$$

§ 1.

Hilfssätze.

Hilfssatz 1: *Es seien die N Zahlen n_ν $(\nu = 1, \ldots, N)$ ganz und*

$$K = \operatorname*{Max}_{\nu=1,\ldots,N} |n_\nu| > 0.$$

Dann ist

$$\left|\log \prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu}\right| = \left|\sum_{\nu=1}^{N} n_\nu \log p_\nu\right| > \frac{1}{p_N^{KN}}.$$

Beweis: Da nicht alle n_ν verschwinden, ist

$$\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu} \neq 1.$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit darf

$$\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu} < 1 \tag{3}$$

angenommen werden, da

$$\left|\log \prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{-n_\nu}\right| = \left|\log \prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu}\right|, \quad \operatorname{Max} |-n_\nu| = \operatorname{Max} |n_\nu|$$

ist.

Aus (3) folgt

$$\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{K-n_\nu} = \prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu} \Big(\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu\Big)^K < \Big(\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu\Big)^K,$$

also, weil die linke Seite wegen $K - n_\nu \geqq 0$ ganz ist,

$$\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu} \Big(\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu\Big)^K \leqq \Big(\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu\Big)^K - 1,$$

$$\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu} \leqq 1 - \frac{1}{\Big(\prod_{\nu=1}^{N} p_\nu\Big)^K} \leqq 1 - \frac{1}{p_N^{KN}},$$

$$\log \prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu} \leqq \log\left(1 - \frac{1}{p_N^{KN}}\right) < -\frac{1}{p_N^{KN}},$$

$$\left|\log \prod_{\nu=1}^{N} p_\nu^{n_\nu}\right| > \frac{1}{p_N^{KN}}.$$

Hilfssatz 2: *Es gibt eine absolute Konstante a_1 mit folgender Eigenschaft. Zu jedem $N > a_1$ existiert ein x, so daß*

(4) $$0 \leqq t \leqq e^{N^6}$$

und

(5) $$\cos t \log p_\nu < -1 + \frac{1}{N} \quad \text{für } \nu = 1, \ldots, N$$

ist.

Beweis: Für $N > 1$, $k > 1$ ist,

$$c_l = c_{l_0, \ldots, l_N} = \frac{k!}{l_0! \ldots l_N!} \quad \left(l_\nu \geqq 0, \ \sum_{\nu=0}^{N} l_\nu = k\right)$$

gesetzt, nach dem polynomischen Satz

(6) $$\left(\sum_{\nu=0}^{N} x_\nu\right)^k = \sum_l c_l \prod_{\nu=0}^{N} x_\nu^{l_\nu}.$$

Die Gliederzahl auf der rechten Seite von (6) ist

$$\leqq (k+1)^{N+1} < (k^2)^{2N} = k^{4N}.$$

Daher ist

$$\left(\sum_l c_l\right)^2 \leqq \sum_l 1^2 \sum_l c_l^2 < k^{4N} \sum_l c_l^2,$$

(7) $$\sum_l c_l^2 > k^{-4N} \left(\sum_l c_l\right)^2.$$

Ferner ist, wie sich aus (6) durch die Spezialisierung $x_0 = \cdots = x_N = 1$ ergibt,

(8) $$\sum_l c_l = (N+1)^k.$$

Wir setzen

$$p_0 = 1, \quad \pi_0 = 0, \quad \pi_\nu = \pi \quad \text{für } \nu > 0$$

und führen die Werte

$$x_\nu = e^{i(t \log p_\nu + \pi_\nu)}$$

ein, d. h.

$$x_0 = 1, \quad x_\nu = -e^{ti \log p_\nu} \quad \text{für } \nu = 1, \ldots, N.$$

Wird

$$\sum_{\nu=0}^{N} x_\nu = \sum_{\nu=0}^{N} e^{i(t \log p_\nu + \pi_\nu)} = 1 - \sum_{\nu=1}^{N} e^{ti \log p_\nu} = F(t)$$

gesetzt, so ist nach (6)

$$(F(t))^k = \sum_l c_l \prod_{\nu=0}^{N} e^{l_\nu i (t \log p_\nu + \pi_\nu)} = \sum_l c_l e^{ti \sum_{\nu=0}^{N} l_\nu \log p_\nu} e^{i \sum_{\nu=0}^{N} l_\nu \pi_\nu}.$$

Daher ist

$$|F(t)|^{2k} = (F(t))^k \overline{(F(t))^k}$$

(9) $$= \sum_{l,l'} c_l c_{l'} e^{ti \sum_{\nu=0}^{N} (l_\nu - l'_\nu) \log p_\nu} e^{i \sum_{\nu=0}^{N} (l_\nu - l'_\nu) \pi_\nu},$$

wo auch $l'_\nu \geqq 0$, $\sum_{\nu=0}^{N} l'_\nu = k$.

Hierin ist

(10) $$\sum_{\nu=0}^{N} (l_\nu - l'_\nu) \log p_\nu = 0$$

nur für $l_0 = l'_0, \ldots, l_N = l'_N$; denn aus (10) folgt wegen $p_0 = 1$ zunächst $l_\nu = l'_\nu$ für $1 \leqq \nu \leqq N$, und $l_0 = l'_0$ ergibt sich dann wegen $\sum_{\nu=0}^{N} l_\nu = k = \sum_{\nu=0}^{N} l'_\nu$.

Für $\Omega > 0$ ist

$$\frac{1}{\Omega} \int_0^\Omega e^{t\alpha i} dt = 1, \text{ falls } \alpha = 0,$$

$$\left| \frac{1}{\Omega} \int_0^\Omega e^{t\alpha i} dt \right| = \left| \frac{e^{\Omega \alpha i} - 1}{\Omega \alpha i} \right| \leqq \frac{2}{\Omega |\alpha|}, \text{ falls } \alpha \gtrless 0.$$

Für $\Omega > 0$ ist also wegen $c_l > 0$ nach (9)

$$\frac{1}{\Omega} \int_0^\Omega |F(t)|^{2k} dt \geqq \sum_{l=l'} c_l c_{l'} - \sum_{l \neq l'} c_l c_{l'} \frac{2}{\Omega \left| \sum_{\nu=1}^{N} (l_\nu - l'_\nu) \log p_\nu \right|}.$$

In jedem Glied der letzten Summe ist

$$K = \underset{\nu=1,\ldots,N}{\text{Max.}} |l_\nu - l'_\nu| \leqq k,$$

also nach Hilfssatz 1

$$\left| \sum_{\nu=1}^{N} (l_\nu - l'_\nu) \log p_\nu \right| > \frac{1}{p_N^{kN}};$$

daher ist

$$\frac{1}{\Omega} \int_0^\Omega |F(t)|^{2k} dt \geqq \sum_l c_l^2 - \frac{2 p_N^{kN}}{\Omega} \sum_{l,l'} c_l c_{l'} = \sum_l c_l^2 - \frac{2 p_N^{kN}}{\Omega} (\sum c_l)^2,$$

also nach (7) und (8)

(11) $$> (\sum_l c_l)^2 \left(k^{-4N} - \frac{2 p_N^{kN}}{\Omega} \right) = (N+1)^{2k} \left(k^{-4N} - \frac{2 p_N^{kN}}{\Omega} \right).$$

Hierin setzen wir

$$k = N^4, \quad \Omega = e^{N^6}.$$

Dann gibt es offenbar ein $a_1 \geqq 1$, so daß für $N > a_1$

(12) $$k^{-4N} - \frac{2p_N^{kN}}{\Omega} = N^{-16N} - \frac{2p_N^{N^5}}{e^{N^6}} > e^{-\frac{N^3}{N+1}}$$

ist.

Aus (11) und (12) folgt für $N > a_1$

$$\frac{1}{e^{N^6}} \int_0^{e^{N^6}} |F(t)|^{2N^4} dt > (N+1)^{2N^4} e^{-\frac{N^3}{N+1}},$$

$$\sqrt[2N^4]{\frac{1}{e^{N^6}} \int_0^{e^{N^6}} |F(t)|^{2N^4} dt} > (N+1)\, e^{-\frac{1}{2N(N+1)}}$$

$$> (N+1)\left(1 - \frac{1}{2N(N+1)}\right) = N+1-\frac{1}{2N}.$$

Daher gibt es ein t mit

(4) $$0 \leqq t \leqq e^{N^6}$$

und

(13) $$|F(t)| > N+1-\frac{1}{2N}.$$

Wir behaupten, daß die N Ungleichungen (5) für dieses t gelten. Wäre nämlich für ein ν

$$\cos t \log p_\nu \geqq -1 + \frac{1}{N},$$

so wäre

$$\left|\sin \frac{t}{2} \log p_\nu\right| = \sqrt{\frac{1-\cos t \log p_\nu}{2}} \leqq \sqrt{\frac{2-\frac{1}{N}}{2}}$$

$$= \sqrt{1-\frac{1}{2N}} < 1 - \frac{1}{4N},$$

$$|F(t)| \leqq \left|1 - e^{ti \log p_\nu}\right| + (N-1) = 2\left|\sin \frac{t}{2} \log p_\nu\right| + N - 1$$

$$< 2 - \frac{1}{2N} + N - 1 = N+1-\frac{1}{2N},$$

gegen (13).

§ 2.
Beweis des Hauptsatzes.

$a_2, a_3, \ldots, a_{10}$ bezeichnen in der Folge absolute positive Konstanten.

Satz: *Zu jedem reellen τ gibt es ein $s = s(\tau)$, so daß*

$$\sigma > 1, \quad t > \tau$$

und

$$\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right| > a_2 \frac{\log\log t}{\log\log\log t}$$

ist.

Beweis: Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei

$$\tau > e^{e^{6e}}.$$

Wir setzen

$$e^{-\sum\limits_{\substack{p,m\\ m>1}} \frac{1}{mp^m}} = a_3.$$

Für $\sigma > 1$ ist nach (1)

$$\frac{1}{\zeta(s)} = e^{-\sum\limits_{p,m} \frac{1}{mp^{ms}}},$$

$$\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right| = e^{-\Re \sum\limits_{p,m} \frac{1}{mp^{ms}}} = e^{-\sum\limits_{p,m} \frac{\cos mt\log p}{mp^{m\sigma}}}$$

$$> e^{-\sum\limits_{p} \frac{\cos t\log p}{p^\sigma} - \sum\limits_{\substack{p,m\\ m>1}} \frac{1}{mp^m}} = a_3\, e^{-\sum\limits_{p} \frac{\cos t\log p}{p^\sigma}}.$$

N sei > 2 und $> a_1$, wo a_1 die Zahl des Hilfssatzes 2 ist. Alsdann ist

$$\delta = \frac{\log\log N}{\log N} > 0.$$

Wir setzen

$$\sigma = 1 + \delta$$

und verstehen unter t die Zahl des Hilfssatzes 2.

In jenem Punkt $s = \sigma + ti$ ist wegen (5)

$$\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right| > a_3\, e^{-\sum\limits_{\nu=1}^{N} \frac{\cos t\log p_\nu}{p_\nu^{1+\delta}} - \sum\limits_{\nu=N+1}^{\infty} \frac{\cos t\log p_\nu}{p_\nu^{1+\delta}}}$$

$$> a_3\, e^{\left(1-\frac{1}{N}\right)\sum\limits_{\nu=1}^{N} \frac{1}{p_\nu^{1+\delta}} - \sum\limits_{\nu=N+1}^{\infty} \frac{1}{p_\nu^{1+\delta}}}$$

$$> a_3 e^{\left(1-\frac{1}{N}\right)\sum\limits_p \frac{1}{p^{1+\delta}} - 2 \sum\limits_{\nu=N+1}^{\infty} \frac{1}{p_\nu^{1+\delta}}}$$

$$> a_3 e^{\left(1-\frac{1}{N}\right)\sum\limits_{p,m} \frac{1}{mp^{m(1+\delta)}} - \left(1-\frac{1}{N}\right)\sum\limits_{\substack{p,m\\ m>1}} \frac{1}{mp^{m(1+\delta)}} - 2\sum\limits_{\nu=N+1}^{\infty}\frac{1}{\nu^{1+\delta}}}$$

$$> a_3 (\zeta(1+\delta))^{1-\frac{1}{N}} a_3 e^{-\frac{2}{\delta N^\delta}} > a_3^2 \left(\frac{1}{\delta}\right)^{1-\frac{1}{N}} e^{-\frac{2}{\delta N^\delta}}$$

$$= \frac{a_3^2}{\delta} e^{-\left(\frac{1}{N}\log\frac{1}{\delta} + \frac{2}{\delta N^\delta}\right)} = \frac{a_3^2}{\delta} e^{-\left(\frac{1}{N}\log\frac{\log N}{\log\log N} + \frac{2\log N}{\log\log N\cdot\log N}\right)}$$

$$(14) \quad > \frac{a_4}{\delta} = a_4 \frac{\log N}{\log\log N}.$$

Bei passender Wahl des N ist

$$t > \tau,$$

da $\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right|$ für $\sigma > 1$, $0 \leqq t \leqq \tau$ beschränkt ist.

Wegen (4) und $t > 1$ ist

$$\log\log t \leqq 6 \log N;$$

da $\frac{x}{\log x}$ für $x > e$ wächst und $\frac{\log\log t}{6} > \frac{\log\log\tau}{6} > e$ ist, ergibt sich

$$\frac{\log N}{\log\log N} \geqq \frac{\frac{\log\log t}{6}}{\log\frac{\log\log t}{6}} > a_5 \frac{\log\log t}{\log\log\log t},$$

also nach (14)

$$\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right| > a_4 a_5 \frac{\log\log t}{\log\log\log t} = a_2 \frac{\log\log t}{\log\log\log t}.$$

Hauptsatz: $\quad \frac{1}{\zeta(1+ti)} \neq o\left(\frac{\log\log t}{\log\log\log t}\right).$

Beweis: Es bezeichne

$$\frac{\log\log s}{\log\log\log s}$$

den in der von e^e bis $-\infty$ längs der reellen Achse aufgeschnittenen Ebene regulären Zweig, der für $s > e^e$ reell ist.

Für $\sigma \geqq 1$ ist bei $|s| \to \infty$ gleichmäßig, wenn stets in der u-Ebene längs des Kreises $|u| = |s|$ von $|s|$ bis s integriert wird,

$$\log s = \log|s| + \int_{|s|}^{s} \frac{du}{u} = \log|s| + O(1),$$

$$\log\log s = \log\log|s| + \int_{|s|}^{s} \frac{du}{u \log u} = \log\log|s| + O(1),$$

$$\log\log\log s = \log\log\log|s| + \int_{|s|}^{s} \frac{du}{u \log u \log\log u}$$
$$= \log\log\log|s| + O(1).$$

Für $1 \leqq \sigma \leqq 2$ ist also bei $t \to \infty$ gleichmäßig

(15) $$\frac{\log\log s}{\log\log\log s} = \frac{\log\log t + O(1)}{\log\log\log t + O(1)} = \frac{\log\log t}{\log\log\log t}(1 + o(1)).$$

Wäre der Hauptsatz falsch, so wäre nach (15) für $t \geqq a_8$ sowohl

(16) $$\left|\frac{\log\log(1+ti)}{\log\log\log(1+ti)}\right| > \frac{1}{2}\,\frac{\log\log t}{\log\log\log t}$$

als auch

(17) $$\left|\frac{1}{\zeta(1+ti)}\right| < \frac{a_3}{4}\,\frac{\log\log t}{\log\log\log t},$$

worin a_3 die Zahl des vorigen Satzes ist.

Wir wählen a_7 so, daß

$$f(s) = \frac{\dfrac{1}{\zeta(s)}}{\dfrac{\log\log s}{\log\log\log s}} \cdot \frac{s}{s + a_7}$$

auf der Strecke $t = a_8$, $1 \leqq \sigma \leqq 2$ und auf der Halbgeraden $\sigma = 2$, $t \geqq a_8$ der Ungleichung

$$|f(s)| \leqq \frac{a_3}{2}$$

genügt. Diese Wahl ist offenbar möglich, weil für jedes $a_7 > 0$ und jedes $\sigma > 0$

(18) $$\left|\frac{s}{s + a_7}\right| < 1$$

ist.

Auf der Halbgeraden $\sigma = 1$, $t \geqq a_8$ wäre ferner nach (16), (17) und (18)

$$|f(s)| \leqq \frac{\dfrac{a_3}{4}\,\dfrac{\log\log t}{\log\log\log t}}{\dfrac{1}{2}\,\dfrac{\log\log t}{\log\log\log t}} = \frac{a_3}{2}.$$

Für $1 \leqq \sigma \leqq 2$ ist bekanntlich gleichmäßig

$$\frac{1}{\zeta(s)} = O(t^{a_8}),$$

also nach (15) gleichmäßig

$$f(s) = O\left(\frac{t^{a_8}}{\frac{\log\log t}{\log\log\log t}}\right) = O(t^{a_8}).$$

Nach einem klassischen Phragmén-Lindelöfschen Satz wäre also für $1 < \sigma < 2$, $t > a_8$

$$|f(s)| \leqq \frac{a_2}{2},$$

also

$$\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right| \leqq \frac{a_2}{2}\left|\frac{\log\log s}{\log\log\log s}\right|\left|\frac{s+a_7}{s}\right|;$$

für $1 < \sigma < 2$, $t > a_9$ wäre also nach (15)

$$\left|\frac{1}{\zeta(s)}\right| \leqq a_2 \frac{\log\log t}{\log\log\log t}; \tag{19}$$

(19) gälte daher für $\sigma > 1$, $t > a_{10}$, gegen den vorigen Satz.

Ein allgemeiner Satz zur Theorie der Eigenfunktionen selbstadjungierter Differentialausdrücke.

Von

R. Courant in Göttingen.

Vorgelegt von C. Runge in der Sitzung vom 13. Juli 1923.

In den folgenden Zeilen soll eine sehr allgemeine Tatsache bewiesen werden, die eine Erweiterung des folgenden klassischen Resultates der Sturm-Liouvilleschen Theorie darstellt: Ordnet man die Eigenfunktionen der selbstadjungierten gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$L(u)+\lambda k u = (p u')' + q u + \lambda k u = 0 \qquad (p(x) > 0,\ k(x) > 0)$$

für ein gegebenes Intervall $G: a \leqq x \leqq b$ und gegebene homogene Randbedingungen nach wachsenden Eigenwerten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \ldots$, so teilen die Nullstellen der $n$ten Eigenfunktionen u_n das Intervall in genau n Teilintervalle.

Da bei den klassischen Beweisen dieses Satzes stets die Voraussetzung, daß es sich um eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung handelt, wesentlich benutzt wird, so ist es nicht zu verwundern, wenn bei Eigenwertproblemen für partielle Differentialgleichungen oder bei Differentialgleichungen höherer Ordnung der entsprechende Satz nicht mehr richtig ist. So kann man z. B. bei partiellen Differentialgleichungen leicht Beispiele angeben, wo eine Eigenfunktion mit hohem Index das Gebiet durch ihre Nullinien nur in zwei (allerdings eng in einander verschlungene) Teilgebiete trennt.

Es läßt sich jedoch merkwürdigerweise die eine Hälfte des Sturm-Liouvilleschen Theoremes auf die allgemeinsten hier in Frage gezogenen Eigenwertprobleme ausdehnen, wenn man die diesen Problemen so angemessenen Hilfsmittel der Variationsrechnung heranzieht. Der Satz, welchen wir in diesem Sinne aufstellen und beweisen, lautet folgendermaßen: Ordnet man die Eigenfunktionen einer sich selbst adjungierten Differentialgleichung $L(u)+\lambda k u = 0$ $(k > 0)$ für ein Gebiet G bei homogenen Rand-

bedingungen nach wachsenden Eigenwerten, so teilt die $n$te Eigenfunktion u_n durch ihre Nullstellen das Gebiet in nicht mehr als n Teilgebiete. Dabei werden über die Ordnung der Differentialgleichung sowie über die Anzahl der unabhängigen Veränderlichen keinerlei Voraussetzungen gemacht.

Der Beweis beruht auf den Extremaleigenschaften der Eigenwerte und Eigenfunktionen. Es genügt, ihn für den Fall einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung durchzuführen, da er im allgemeinen Falle vollständig parallel verläuft. Die Extremumseigenschaft, von der wir ausgehen, drückt sich in folgendem Satze aus: Sind $v_1, v_2, \ldots, v_{n-1}$ irgend $n-1$ im Gebiete G stetige Funktionen und ist $d\{v_1, \ldots, v_{n-1}\}$ die untere Grenze des Integrales

$$D[\varphi] = \int_a^b (p\varphi'^2 + q\varphi^2)\,dx$$

bei den Nebenbedingungen

$$(1) \qquad N[\varphi] = \int_a^b k\varphi^2\,dx = 1,$$

$$(2) \qquad \int_a^b k\varphi v_i\,dx = 0, \quad (i = 1, 2, \ldots, n-1),$$

wobei φ eine in G stetige mit stückweise stetigen Ableitungen versehene und den Randbedingungen genügende Funktion sein soll, so ist λ_n das Maximum dieser unteren Grenze; dieses Maximum wird angenommen für $v_i = u_i$, $\varphi = u_n$.

Aus dieser Tatsache folgt unmittelbar, daß der $n$te Eigenwert λ'_n, welcher zur selben Differentialgleichung für ein Teilgebiet G' und die Randbedingungen $u = 0$ gehört, die Relation $\lambda'_n \geqq \lambda_n$ erfüllt. Denn man gelangt zu λ'_n, indem man in dem obigen Variationsproblem den Funktionen φ die weitere Bedingung auferlegt, außerhalb G' in G zu verschwinden. Bei dieser Verschärfung der Zulassungsbedingungen für φ wird sicher an Stelle von $d\{v_1, \ldots, v_n\}$ ein nicht kleinerer Wert $d'\{v_1, \ldots v_n\}$ erscheinen, mithin das Maximum λ'_n von d' nicht kleiner als das Maximum λ_n von d sein.

Würde nun etwa die Eigenfunktion u_n durch ihre Nullstellen das Gebiet G in mehr als n Teilgebiete $G_1, G_2, \ldots, G_n, G_{n+1}, \ldots$ zerlegen, so definieren wir n Funktionen $w_1, w_2, \ldots, w_n$, von denen w_i in G_i mit u_i bis auf einen Proportionalitätsfaktor γ_i über-

einstimmt, außerhalb G_i identisch Null ist, und der Normierungsbedingung

$$\int_a^b k w_i^2 \, dx = 1$$

genügt. Für jede lineare Kombination $c_1 w_1 + \cdots + c_n w_n = \varphi$, die selbst der Normierungsbedingung

$$\int_a^b k \varphi^2 \, dx = c_1^2 + \cdots + c_n^2 = 1$$

genügt, erkennt man ohne weiteres durch Produktintegration das Bestehen der Gleichung

$$D[\varphi] = \lambda_n$$

indem man beachtet, daß w_i der Gleichung $L(w_i) + \lambda_i k w_i = 0$ genügt. Gibt man nun irgend $n-1$ stetige Funktionen $v_1, \ldots, v_{n-1}$ vor, so kann man stets n Konstanten $c_1, c_2, \ldots, c_n$ so bestimmen, daß die Funktion $\varphi = c_1 w_1 + \cdots + c_n w_n$ den Bedingungen (1), (2) genügt. Mithin ist sicherlich für das Gebiet $G' = G_1 + G_2 + \cdots + G_n$ der Ausdruck $d'\{v_1, \ldots, v_{n-1}\}$ nicht größer als λ_n; daher kann auch das Maximum von d', d. h. λ_n' nicht größer als λ_n sein. Da wir vorher die Gleichung $\lambda_n' \geqq \lambda_n$ bewiesen hatten, so muß also $\lambda_n' = \lambda_n$ gelten. Nach dem zu Anfang bewiesenen Satze muß nun aber auch der $n$te Eigenwert λ_n'' eines beliebigen Teilgebietes G'' von G, welches seinerseits das Gebiet G' als Teilgebiet enthält, genau gleich λ_n sein, und dasselbe gilt für die $n$ten Eigenwerte irgend einer Folge übereinandergeschachtelter Teilgebiete G', G'', G''', ... von G. Alle zugehörigen Eigenfunktionen $u_n^{(1)}, u_n^{(2)}, \ldots$, außerhalb ihrer Grundgebiete als identisch Null fortgesetzt, sind offenbar von einander linear unabhängig. Sie genügen sämtlich der Differentialgleichung $L(u_n^{(h)}) + \lambda_n k u_n^{(h)} = 0$. Ist nun m eine so große Zahl, daß $\lambda_m > \lambda_n$ ist (daß es so große Werte von m gibt, folgt aus der Relation $\lim\limits_{n \to \infty} \lambda_n \to \infty$), so bestimmen wir eine lineare Kombination

$$\varphi = c_1 u_n^{(1)} + c_2 u_n^{(2)} + \cdots + c_m u_n^{(m)}$$

der Funktionen $u_n^{(1)}, \ldots, u_n^{(m)}$ mit nicht durchweg verschwindenden Koeffizienten c_i derart, daß die Bedingungen

$$\int_a^b k \varphi u_i \, dx \qquad (i = 1, 2, \ldots, m-1)$$

erfüllt sind. Da wegen der linearen Unabhängigkeit der $u_n^{(h)}$ sicherlich φ nicht identisch Null sein kann, so können wir über

einen Faktor in den c_i so verfügen, daß $\int k \varphi^2 \, dx = 1$ ist. Somit muß wegen der Extremumseigenschaft der $m$ten Eigenfunktion

$$D[\varphi] \geqq \lambda_m$$

sein. Rechnen wir aber den Wert von $D[\varphi]$ durch Produktintegration in der üblichen Weise aus, so erhalten wir sofort auf Grund unserer Relationen

$$D[\varphi] = \lambda_n < \lambda_m$$

im Widerspruch zu der eben gemachten Feststellung, daß $D[\varphi] \geqq \lambda_m$ sein muß.

Damit ist der aufgestellte Satz bewiesen.

Über die Konstitution des Buccocamphers (Diosphenol) und seiner Homologen, sowie über deren Abwandlung in Dioxime der cyklischen Orthodiketone.

Von

O. Wallach.

Vorgelegt in der Sitzung vom 13. Juli 1923.

Vor längerer Zeit habe ich eine Mitteilung über eine Methode veröffentlicht[1]), die es erlaubt, Cyklohexanone in Cyklopentanone überzuführen. Der erste Schritt des Vorgangs besteht in der Umsetzung von Dibromiden cyklischer Sechsringketone mit Kali, wobei als erstes faßbares Reaktionsprodukt Verbindungen der Zusammensetzung $C_n H_{2n-4} O_2$ entstehen, denen also die Bruttoformel cyklischer Diketone zukommt, die sich aber nur insofern als solche verhalten, als bei weiterem Erhitzen mit Kali sich α-Oxysäuren aus ihnen bilden, die ihrerseits auf bekanntem Wege zu Cyklopentanonen oxydierbar sind.

In einer gemeinsam mit Hrn. Albert Weißenborn ausgeführten Arbeit habe ich jene Versuche fortgesetzt und es konnte der Beweis geführt werden, daß die Zwischenprodukte $C_n H_{2n-4} O_2$ tatsächlich als sehr beständige Mono-Enolformen cyklischer Orthodiketone gelten müssen, daß sie also ungesättigte Δ'-Oxy-2-Ketone-3 sind. Dem aus Menthondibromid bei gedachter Reaktion sich bildenden Diosphenol (Buccocampher) kommt also die Formel

—OH
I : O

zu, die Semmler schon auf Grund seiner Oxydationsversuche als die richtige angenommen hat, gegen die aber mancherlei Bedenken erhoben werden konnten. Hat doch z. B. Cusmano[2])

1) Nachr. d. Ges. d. Wiss. **1915**, 246; Ann. d. Ch. **414**, 296 (1916).
2) Chem. Centr.-Bl. 1922, III. 48.

bei der katalytischen Hydrierung des Diosphenols nicht Oxymenthon, sondern Oxytetrahydrocarvon erhalten, was zu der Annahme stimmen würde, daß im Diosphenol die Atomgruppierung [Strukturformel: Ring II mit =O und —OH] vorliegt.

Wir haben nun gefunden, daß Buccocampher sich in recht glatter Reaktion auch darstellen läßt, wenn man Δ'-Menthenon-3 mit verdünntem eiskalten Permanganat (ber. auf Abgabe von 1 At. O) oxydiert und die erhaltene filtrierte wäßrige Lösung (gleichgültig, ob schwach alkalisch oder nach dem Ansäuern) einfach der Destillation unterwirft. Dabei spaltet sich aus dem darin enthaltenen Ketoglycol Wasser ab und es entsteht Diosphenol:

[Strukturformeln: H, :O → OH, HOH, :O → —OH, :O]

Dem Δ'-Menthenon-3 analog gebaute Ketone kann man entsprechend abwandeln. So hat schon vor längeren Jahren Harries [1]) aus Δ'-Methylcyklohexenon-3 das Oxyketon [Strukturformel: —OH, :O] gewonnen. Diese Verbindung ist identisch mit dem s. Z. von mir aus dem Dibrom-ortho-Methylhexanon durch Einwirkung von Kali erhaltenen niederen Homologen des Diosphenols.

Sehr bemerkenswert ist nun, daß Carvenon, derselben Reaktionsfolge wie Δ'-Menthenon-3 unterworfen, gleichfalls in Diosphenol übergeführt werden kann, während zunächst die Bildung des isomeren, ungesättigten Ketons II erfolgt:

[Strukturformeln: :O, H (Carvenon) → :O, HOH, OH → II :O, —OH → :O, :O → I —OH, :O]

Carvenon

Das ist nur so zu deuten, daß das Oxyketon II durch das unbeständige Orthodiketon hindurch sich zu der stabileren Mono-Enolform I isomerisiert.

---

1) Ber. **35** (1902), 1176.

Daß ein labiles Gleichgewicht zwischen der Monoenol- und der Diketoform besteht, das sich, wenigstens in stark alkalischer Lösung, nach der Diketo-Seite hin verschieben läßt, geht nun aus folgender Tatsache hervor. Wenn man Diosphenol in Kalilauge von geeigneter Konzentration löst und mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat erwärmt, so entsteht mit Leichtigkeit das Dioxim des Orthodiketons (: NOH, : NOH), das man aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd fällen kann. Es bildet eine farblose, in Alkohol ziemlich schwer, in Alkali leicht lösliche farblose Verbindung, die bei 197° schmilzt.

Genau so wie Diosphenol verhalten sich nun auch die s. Z. aus den Dibromiden der Cyklohexanone gewonnenen Homologen, die zum Teil bis dahin noch nicht in charakteristischer Form isoliert werden konnten. Auch sie liefern, in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin behandelt, ausgezeichnet krystallisierende Dioxime. So erhält man z. B. das Dioxim des Cyklohexandions:

$$\begin{array}{l} CH_2\,CH_2\,C:NOH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2\,CH_2\,C:NOH \end{array}$$

als eine aus kochendem Wasser in farblosen, schönen Krystallnadeln anschießende Verbindung vom F. 194—195°. Die ebenfalls leicht entstehenden und gut krystallisierenden Dioxime aus den 3 Monomethylhexanonen zeigen folgende Schmelzpunkte:

Orthomethyl 166°, Metamethyl 180—181°, Paramethyl 185°. Diese Dioxime sind nur sehr schwer und ganz unvollständig durch Schwefelsäure hydrolisierbar und dabei entstehen nicht die erwarteten Diketone, sondern in geringer Ausbeute wieder die ungesättigten Monooxyketone.

Sehr charakteristisch für diese Dioxime ist eine Eigenschaft, die man aus theoretischen Gründen erwarten konnte. Vor längerer Zeit hat nämlich Tschugaeff[1]) nachgewiesen, daß die Alkylderivate des Glyoxims

$$\begin{array}{l} HC:NOH \\ | \\ HC:NOH \end{array}$$

Komplexverbindungen mit den Salzen der Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems liefern. Besonders ausgezeichnet war wegen ihrer Schwerlöslichkeit und roten Farbe die Nickel-Verbindung des Dimethylglyoxims. Tschugaeff hat daher Dimethylglyoxim zum Zweck

1) Z. f. anorg. Ch. **46**, 144 (1905); **Ber. 39**. 2692, 3382 (1906).

quantitativer Abscheidung von Nickel empfohlen und in die analytische Chemie eingeführt.

Unsere neuen Dioxime können nun als Ringhomologe des Glyoxims aufgefaßt werden und liefern tatsächlich gleichfalls Komplexverbindungen mit den Salzen der Metalle der 8. Gruppe. Das Dioxim des o-Cyklohexandions, das vor dem Tschugaeff'schen Reagens sich schon durch viel größere Löslichkeit in Wasser auszeichnet, gibt mit Nickelsalzen eine Verbindung, die sich durch intensiv rote Farbe und enorme Schwerlöslichkeit bemerklich macht. Infolgedessen ist es ein noch viel empfindlicheres Reagens auf Nickel als Dimethylglyoxim. Man wird es daher für analytische Zwecke auch vorteilhafter verwenden können. Nach vorläufigen Versuchen vermag man mit einer wäßrigen Lösung des Tschugaeff'schen Reagens (1 : 5000) Nickel in einer Lösung grade nachzuweisen, die 1 Gramm Nickel in 400 Liter Wasser entspricht. Dagegen gibt eine Lösung von o-Cyklohexandionoxim in Wasser (1 : 5000) noch eine deutliche Reaktion mit einer Lösung von 1 Gramm Nickel in 2000 Liter Wasser. Die Reaktion darf daher zu den empfindlichsten gerechnet werden, die zum Nachweis von Metallen in wäßriger Lösung dienen können. Auch in Kobaltsalz-Lösungen kann man mit dem Reagens noch Spuren von Nickel auffinden.

Näheres über das Verhalten der cyklischen Ortho-Dioxime, sowie Ausführlicheres über die ganze Arbeit überhaupt, muß einer späteren Mitteilung an anderer Stelle vorbehalten bleiben.

Hier sei nur noch kurz erwähnt, daß die l. c. besprochene Reaktion, die zur Abwandlung von Sechsringen in Fünfringe führt, mit Erfolg auch auf ein bicyklisches Keton, das β-Dekahydronaphton, hat übertragen werden können. Das aus dessen Dibromid sich bildende Zwischenprodukt $C_{10}H_{14}O_2$, dem man nach Analogie die Konstitutionsformel [bicyclic ring formula with —OH and :O] zuschreiben darf, schmilzt bei 88°—89° und läßt sich in ein um 190° schmelzendes Dioxim überführen. Bei der Behandlung mit Kali wurden aus dem ungesättigten Oxyketon zwei verschiedene α-Oxysäuren erhalten (F. um 100° und 129°), die bei der Oxydation glatt in ein Hydrindon übergehen.

Zur Statistik der sekundären Geschlechtsmerkmale beim Menschen.

Von

Felix Bernstein, Göttingen.

Aus dem Institut für mathematische Statistik der Universität Göttingen.

Vorgelegt von C. Runge in der Sitzung vom 27. Juni 1923.

In einer Veröffentlichung „Über die Tonlage der menschlichen Singstimme. Ein Beitrag zur Statistik der sekundären Geschlechtsmerkmale beim Menschen“ (Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Sitzung der mathematisch-physikalischen Klasse vom 16. 2. 1922, Mitteilung vom 12. 1. 1922) war dargelegt worden, daß die männlichen und weiblichen Individuen nach Umfang und mittlerer Stimmlage ihrer Singstimme in zwei getrennte Gruppen zerfallen, für deren Größe sich die folgenden Zahlen ergaben:

	I	II
♂	188	873
♀	171	864
Su.	359	1737

Diese Verhältnisse lassen die Einteilung als unabhängig vom primären Geschlecht erscheinen. In Gruppe I waren bei den Männern Tenor, bei den Frauen Alt, in Gruppe II bei den Männern Baß bzw. Bariton, bei den Frauen Sopran bzw. Mezzosopran enthalten. Die Beobachtungen waren in der Stadt Göttingen, in Stadt- und Landkreis Hagen in Westfalen und in Stadt- und Landkreis Gera-Reuß durchgeführt worden.

Im weiteren Fortgang der Untersuchungen wurde durch Kontrollversuche mit verschiedenen Beobachtern festgestellt, daß es möglich ist, nach entsprechender Einübung, durch subjektive Hörunterscheidung sogar schon bei Schulkindern vom achten Jahre an (und vermutlich auch schon bei jüngeren Kindern) genau wie bei

Erwachsenen die bekannte Scheidung nach der Klangfarbe der Stimme in die drei Gruppen:

	I	II	III
♂	Baß	Bariton	Tenor
♀	Sopran	Mezzosopran	Alt

vorzunehmen.

Über die Genauigkeit dieser Methode werden im folgenden noch einige Bemerkungen gemacht werden.

Die Beobachtungsergebnisse nach den von Frl. Zander angestellten Untersuchungen sind nachstehend dargestellt:

	Göttingen			Trier		
	I	II	III	I	II	III
Knaben:	318	449	141	189	285	89
Mädchen:	322	444	130	152	241	72
	640	893	271	341	526	161

Sehr bemerkenswert ist, daß die Beobachtungen in Göttingen für sich nahezu dieselben Zahlenverhältnisse ergeben wie diejenigen in Trier für sich, daß also beide auf einer gleichartig wirkenden Ursache beruhen müssen.

Vergleicht man die obigen Zahlen mit denen der früheren Arbeit, so ergibt sich, daß das damals gefundene Verhältnis das Verhältnis der Gruppe III zur Summe der beiden Gruppen I und II darstellt. In der Tat haben wir:

	Göttingen		Trier				
jetzt: ♂	141	767	89	474	gegen früher:	188	873
♀	130	766	72	393		171	864

Theoretisch sind die neuen Beobachtungen mit folgendem Ansatz zu vergleichen:

Es seien A und a zwei antagonistische Gene, welche in einer Population unabhängig vom Geschlecht im Verhältnis $p:(1-p)$ vorkommen. Dann ist unter der Annahme völlig unabhängiger Mischung für ein Individuum der jeweiligen Formel:

I	II	III
AA	$Aa(=aA)$	aa

die jeweilige Wahrscheinlichkeit gleich:

$$p^2 \qquad 2p(1-p) \qquad (1-p)^2$$ [1]).

1) Die einfachste Möglichkeit der Erhaltung dieses Verhältnisses bei der Fortpflanzung wird im folgenden erörtert: Wir nehmen an, daß 1. die Heiratswahrscheinlichkeit zweier Individuen und 2. die Fruchtbarkeit ihrer Ehe unabhängig von ihrer Zugehörigkeit zu einer der obigen Gruppen ist. Es ist nach

Bezeichnet man mit $\overline{AA}$, $\overline{Aa}$, $\overline{aa}$ die Anzahl der Individuen der verschiedenen Gruppen, so ist, da

$$\frac{2p(1-p)}{2} = \sqrt{p^2 \cdot (1-p)^2}$$

ist, zu erwarten, daß

$$\frac{\overline{Aa}}{2} = \sqrt{\overline{AA} \cdot \overline{aa}},$$

d. h. daß die halbe Zahl der Heterozygoten das geometrische Mittel aus den beiden Homozygotengruppen ist.

Es ist also zu erwarten, **daß die halbe Zahl der Baritonisten bzw. Mezzosopranistinnen gleich der Quadratwurzel aus dem Produkt der Zahl der Bässe und Tenöre bzw. Soprane und Alte ist (Quadratwurzelgesetz).**

Zur Prüfung dieses Gesetzes dienen die Angaben über unsere Beobachtungen in der folgenden Tabelle:

	Göttingen			Trier		
	Knaben	Mädchen	Knab. u. Mädch.	Knaben	Mädchen	Knab. u. Mädch.
$\left(\frac{\overline{Aa}}{2}\right)^2$	50400	50394	199463	20316	14520	69179
$\overline{AA} \cdot \overline{aa}$	44838	41860	174640	16822	11044	55001

Eine genauere Prüfung mit Berechnungen der zu erwartenden mittleren Fehler geben die folgenden Ausführungen. Für die Wahrscheinlichkeit p ergibt sich als wahrscheinlichste Bestimmung (nach der Bayesschen Regel) der Ausdruck:

$$\frac{\overline{AA} + \frac{1}{2}\overline{Aa}}{\overline{AA} + \overline{Aa} + \overline{aa}} = \frac{\frac{1}{2} \text{ Anzahl der Gene } A}{\frac{1}{2} \text{ Gesamtzahl der Gene}}.$$

Danach ergibt sich aus dem:

Göttinger Material: $p = 0{,}602 \pm 0{,}009$; $A:a = p:(1-p) = 0{,}602:0{,}398$

Trierer Material: $p = 0{,}587 \pm 0{,}011$; $A:a = p:(1-p) = 0{,}587:0{,}413$

---

unserer Voraussetzung über die Genverteilung und nach der Mendelschen Theorie der Reinheit der Gameten die Wahrscheinlichkeit, unter den männlichen Geschlechtszellen die Art A oder a anzutreffen, p bzw. $(1-p)$. Dafür, daß einer beliebig herausgegriffenen männlichen Geschlechtszelle eine weibliche Geschlechtszelle von der Beschaffenheit A oder a gegenübersteht, gelten nunmehr auf Grund der gemachten Voraussetzungen 1 und 2, und der Mendelschen Auffassung wieder die Wahrscheinlichkeiten p bzw. $1-p$. Infolgedessen sind für ein willkürlich ausgewähltes Exemplar der folgenden Generation die Wahrscheinlichkeiten, den Gruppen AA, Aa, aa bezüglich anzugehören, p^2, $2p(1-p)$, $(1-p)^2$. Inwieweit die Beobachtungen dieser sehr einfachen Hypothese entsprechen oder nicht entsprechen und daher andere Erklärungsgründe der Erhaltung des Zahlenverhältnisses gegeben werden müssen, wird einer weiteren Mitteilung vorbehalten.

Es ist hiernach zu erwarten, daß sich die beobachteten Individuen etwa in folgendem Verhältnis auf die drei Gruppen verteilen:

	AA	*Aa*	*aa*
	9/25	12/25	4/25
d. h. wie	9	12	4

Der Unterschied zwischen Göttingen und Trier erscheint unerheblich, da die Abweichung 0,015 dem mittleren Fehler der Differenz 0,014 etwa gleichkommt.

Die Berechnung der drei Gruppen mittels der beiden Werte von p ergibt:

	Göttingen		Trier	
	Beobachtet	Theoretisch	Beobachtet	Theoretisch
AA	640	653 ± 20,4	341	355 ± 15,2
Aa	893	864 ± 21,2	526	499 ± 16,0
aa	271	285 ± 15,5	161	176 ± 12,1

Die frühere direkte Bestätigung des theoretisch auf Grund der Mendelschen Vorstellungen gefundenen Quadratwurzelgesetzes mit den Beobachtungen findet auch unter Berücksichtigung des mittleren Fehlers die erwartungsgemäße Bestätigung. Zugleich werden damit etwaige Zweifel an der Zuverlässigkeit der subjektiven Beobachtungsmethode, insbesondere bei Kindern auf ein geringes Maß beschränkt. Bei der Gruppenbestimmung blieben zweifelhaft

	Göttingen		Trier	
	Knaben	Mädchen	Knaben	Mädchen
zwischen: I oder II:	38	49	49	45
II oder III:	17	26	11	20

Diese Fälle sind in den Auszählungen nicht mit berücksichtigt worden. Die durch einen anderen Beobachter in einigen Schulklassen angestellten Kontrollen ergaben Meinungsverschiedenheiten lediglich in bezug auf die definitive Gruppenzugehörigkeit der zweifelhaften Fälle.

Von den Beobachtungen über Singstimmenverteilungen in ganzen Familien sind bisher folgende genau kontrolliert worden:

1. 14 Familien vom Typus *Aa* · *Aa* (d. h. Bariton · Mezzosopran) mit der Kinderverteilung:

I	II	III
10	18	9

2. 10 Familien vom Typus $AA \cdot Aa$ (d. h. Baß · Mezzo oder Sopran · Bariton) mit der Kinderverteilung:

I	II	III
15	20	—

3. 4 Familien vom Typus $AA \cdot AA$ (d. h. Baß · Sopran) mit der Kinderverteilung:

I	II	III
18	—	—

4. 6 Familien vom Typus $AA \cdot aa$ (d. h. Baß · Alt oder Sopran · Tenor) mit der Kinderverteilung:

I	II	III
—	19	—

5. 2 Familien vom Typus $Aa \cdot aa$ (d. h. Bariton · Alt oder Mezzosopran · Tenor) mit der Kinderverteilung:

I	II	III
—	4	4

6. 1 Familie vom Typus $aa \cdot aa$ (d. h. Tenor · Alt) mit der Kinderverteilung:

I	II	III
—	—	2

Danach ergab sich in jedem Falle, wo nur ein Typus nach der Mendelschen Theorie zu erwarten war, dieser. Das zu erwartende Verhältnis 1:1 hat sich mit den Zahlen 15:20 und 4:4 ergeben. Der mittlere Fehler beträgt im ersten Falle: $m = \sqrt{35 . \frac{1}{2} . \frac{1}{2}} = 2.95$. Die Abweichungen der beobachteten Werte 15 und 20 von dem zu erwartenden $35 . \frac{1}{2} = 17.5$ liegen innerhalb der einfachen Fehlergrenzen. Das Verhältnis 1:2:1 hat sich mit den Ziffern 10:18:9 ergeben. Die mittleren Fehler für die drei Gruppen betragen bzw. 2.83, 3.04, 2.83, die zu erwartenden Werte der Gruppen bzw. $37 \cdot \frac{1}{4}$, $37 \cdot \frac{1}{2}$, $37 \cdot \frac{1}{4}$, so daß die Gegenüberstellung liefert:

	I	II	III
Beobachtet:	10	18	9
Theoretisch:	9,25 ± 2,83	18,5 ± 3,04	9,25 ± 2,83

Die Übereinstimmung findet wiederum innerhalb der einfachen Fehlergrenzen — und zufällig genauer — statt.

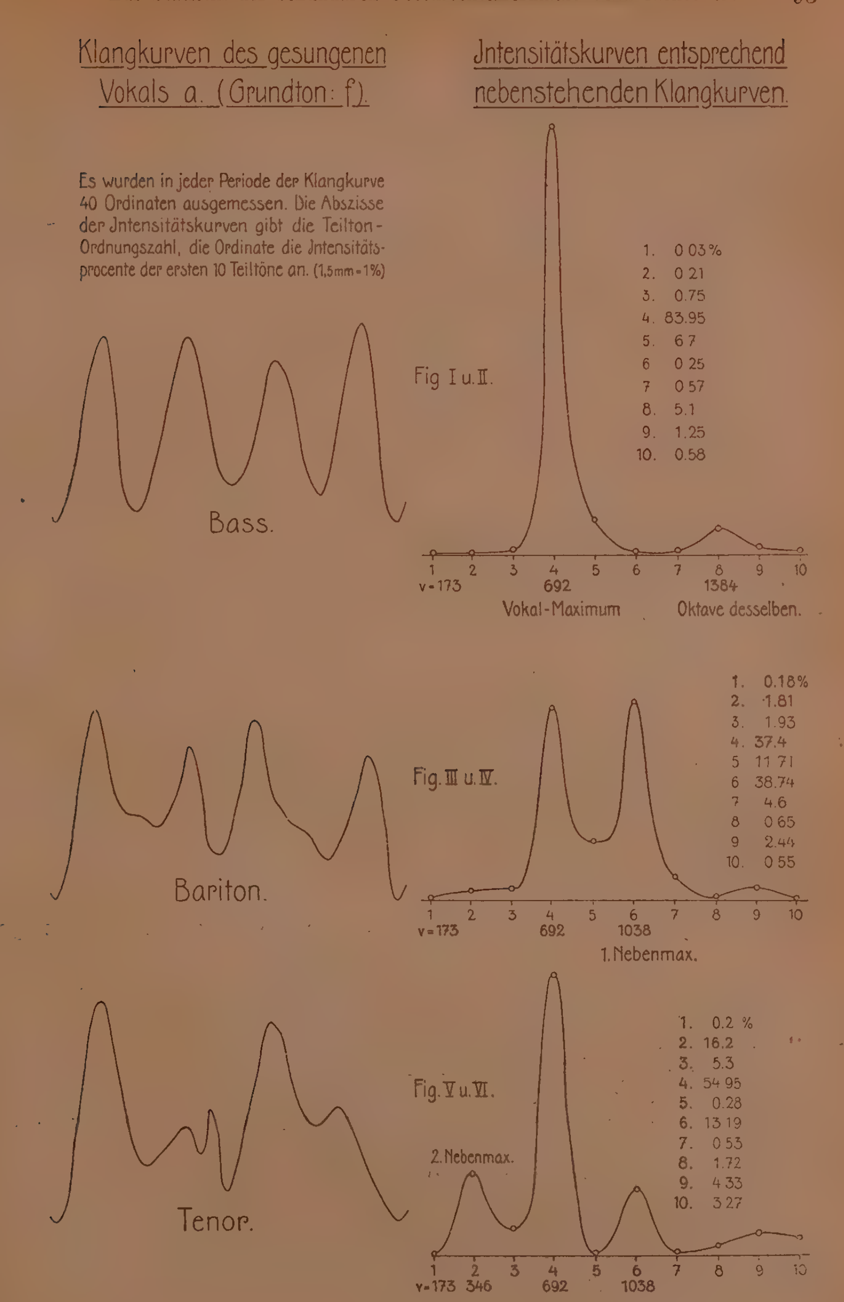
Die Anzahl der als zweifelhaft ausgeschiedenen Kinder betrug 9. Bei Bestimmung der Eltern lag die Gruppeneinteilung der Kinder dem Beobachter nicht vor. Sie wurde aus den früher angestellten Schulbeobachtungen erst nachträglich in die anderweitig entnommene Familienliste übertragen.

Der Mendelsche Vererbungsgang steht danach außer jedem Zweifel, und die Hypothese eines einzelnen Genpaares erscheint zur Erklärung der vorliegenden Beobachtungen ausreichend.

Zugleich mit obigen Untersuchungen wurde durch Herrn Oskar Intrau zu objektiven Aufnahmen Erwachsener mittels des Sprachschreibers übergegangen, den wir in der von Rousselot angegebenen Form mit einigen Verbesserungen benutzten. Es gelang, an analysierten Sprachkurven die drei charakteristischen Stimmgruppen objektiv zu unterscheiden (siehe Figur I—VI). Die charakteristische Klangfarbe beruht, wie schon von Helmholtz angenommen worden ist, auf dem Verhältnis der Intensitäten der Obertöne. Die Aufnahmen haben sich als geeignet erwiesen, diese Zusammensetzung in ihren quantitativen Verhältnissen charakteristisch darzustellen. Als Kennzeichen der drei verschiedenen Stimmtypen erweist sich die Zahl der Maxima, welche in den Intensitäten der Partialtöne auftreten. Abgesehen von dem Maximum, das dem sogenannten Formanten des Vokaltons (bei uns des Vokals *a*) entspricht, und das bei den verschiedenen gesungenen Tönen jeder Stimme mit einer von deren Höhe nahezu unabhängigen Schwingungszahl des Vokals stets auftritt (Helmholtz, Auerbach, Hensen, Pipping, Hermann Stumpf u. a.), beobachtet man bei Baß **kein** weiteres, bei Bariton **ein** weiteres und bei Tenor **zwei** weitere Maxima. Je nachdem also die Formel **kein, ein** oder **zwei** Gene *a* enthält, treten, abgesehen vom Formanten des Vokaltons, **kein, ein** oder **zwei** Maxima in der Intensität der Partialtöne auf. Über die Natur dieser Maxima ist noch zu sagen, daß das höher liegende der beiden Maxima bei Bariton und Tenor identisch ist. Die Tonhöhe dieses Maximums, ebenso wie die des besonderen beim Tenor auftretenden, steht anscheinend in einer festen Beziehung zur Tonhöhe des Formanten, der übrigens stets zwischen beiden liegt (siehe Figur VI). Welches die den gesamten Intensitätsmaxima entsprechenden Resonanzräume sind, kann mit Sicherheit zur Zeit nicht festgestellt werden.

Die untersuchten Stimmen, bei denen sich diese Resultate ergeben haben, gliedern sich in: 11 Bässe, 20 Baritonstimmen und 5 Tenöre.

Auf eine auffallende Konsequenz unserer Untersuchungen möchte ich noch hinweisen, da sie nicht oder wenig bekannt zu sein scheint: Bei der Mutation der Knabenstimme muß Sopran in Baß, Mezzosopran in Bariton und Alt in Tenor übergehen. Einige Beobachtungen dieser Art wurden uns mitgeteilt.


Klangkurven des gesungenen Vokals a. (Grundton: f).
Jntensitätskurven entsprechend nebenstehenden Klangkurven.
Es wurden in jeder Periode der Klangkurve 40 Ordinaten ausgemessen. Die Abszisse der Jntensitätskurven gibt die Teilton-Ordnungszahl, die Ordinate die Jntensitätsprocente der ersten 10 Teiltöne an. (1,5mm=1%)
Bass.
Fig. I u. II.
1. 0.03%
2. 0.21
3. 0.75
4. 83.95
5. 6.7
6. 0.25
7. 0.57
8. 5.1
9. 1.25
10. 0.58
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
v=173
692
1384
Vokal-Maximum
Oktave desselben.
Bariton.
Fig. III u. IV.
1. 0.18%
2. 1.81
3. 1.93
4. 37.4
5 11.71
6 38.74
7 4.6
8 0.65
9 2.44
10. 0.55
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
v=173
692
1038
1. Nebenmax.
Tenor.
Fig. V u. VI.
2. Nebenmax.
1. 0.2 %
2. 16.2
3. 5.3
4. 54.95
5. 0.28
6. 13.19
7. 0.53
8. 1.72
9. 4.33
10. 3.27
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
v=173 346 692 1038

Eine Ergänzung zu dem Bernoullischen Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Berichtigung[1]).

Von

G. Pólya.

Vorgelegt von C. Runge in der Sitzung vom 29. Juni 1923.

Die Arbeiten des Herrn F. P. Cantelli, Sulla probabilità come limite della frequenza, Atti della R. Accademia dei Lincei, 5-te Reihe, Bd. 26 (1917), S. 39—45 und Su due applicazioni di un teorema di G. Boole, daselbst S. 295—302, die mir leider erst jetzt bekannt geworden sind, enthalten das Ergebnis meiner Note bis auf einen Punkt: durch die für $\lambda > \frac{1}{2}$ gültige (und für $\lambda = \frac{1}{2}$ offenbar ungültige) Formel (4) meiner Note wird die entscheidende Rolle der Quadratwurzel aus der Versuchszahl auch für die vorliegende Frage aufgedeckt. Der Gegenstand wurde ferner in einer an Herrn Cantelli anschließenden Note von Herrn J. Messina, Intorno a un nuovo teorema di calcolo delle probabilità, Giornale di Matematiche di Battaglini, Bd. 56 (1918) behandelt.

(Zürich, Mai 1923.)

1) Vgl. diese Nachrichten, Jahrg. 1921.

Über die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen.

Von

Herman Looman in Göttingen.

Vorgelegt von E. Landau in der Sitzung vom 15. Juni 1923.

Ist $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$, $(z = x + iy)$, eine in einem Bereiche — den wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit als Rechteck annehmen dürfen — stetige Funktion von (x, y), so folgt der analytische Charakter von $f(z)$ aus dem Bestehen der Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen, wenn man außerdem die vollständige Differenzierbarkeit von $u(x, y)$ und $v(x, y)$ voraussetzt. Für diese ist, wie man weiß, z. B. die zweidimensionale Stetigkeit der partiellen Ableitungen $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}$ hinreichend.

In der vorliegenden Note werde ich zeigen, daß keine *Stetigkeitseigenschaften* (oder auch nur *Summierbarkeitseigenschaften* [1]) der partiellen Ableitungen vorausgesetzt zu werden brauchen. Es genügt vielmehr, ihre *bloße Existenz* (und die Gültigkeit der Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen) im Bereich anzunehmen. Ich beweise nämlich den folgenden

Satz A: *Es sei*

$$f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$$

eine eindeutige und stetige Funktion im Innern eines Rechtecks G. Dort mögen $\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}$ *überall existieren, und es gelte — außer etwa auf einer Menge vom Maß Null —*

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}.$$

---

1) Vgl. nämlich Ch. J. de la Vallée Poussin, Réduction des intégrales doubles de Lebesgue. Application à la définition des fonctions analytiques. Bulletin de l'Académie Royale de Belgique (Sciences) 1910, S. 768—798. Siehe auch Hilfssatz 1.

Dann ist $f(z)$ regulär analytisch in G[2].

Statt die Existenz der partiellen Ableitungen vorauszusetzen, genügt es übrigens,

(A_1) die Endlichkeit aller unteren und oberen Derivierten von u und v nach x und y anzunehmen.

Damit aber das Wesentliche des Beweises hervortritt, werde ich im Texte den Beweis unter den Voraussetzungen des Satzes A führen und in Fußnoten die Abänderungen angeben, welche den Beweis von (A_1) liefern.

Der bekannte Goursatsche Satz, der für die Analytizität von $f(z)$ die komplexe Differenzierbarkeit in jedem Punkte fordert (und damit vollständige Differenzierbarkeit von u und v sowie ausnahmslose Gültigkeit der Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen), wird also durch Satz A dahin erweitert, daß man nur die Existenz der Ableitungen[3]) in der x- und y-Richtung und ihre Gleichheit bis auf eine Menge vom Maß Null postuliert.

Beweis des Satzes A.

Wegen der Stetigkeit von $f(z)$ brauche ich nach einem bekannten Moreraschen Satz nur zu zeigen, daß

2) Hierdurch erledige ich insbesondere das von L. Bieberbach (Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. II 3, Heft 4, S. 387) in die folgenden Worte gefaßte Problem: „Ob die vollständige Differenzierbarkeit von u und v schon aus der Stetigkeit dieser partiellen Ableitungen als Funktionen einer jeden *einzelnen* der beiden Variabeln folgt, scheint eine noch offene Frage zu sein". Vgl. auch D. R. Curtiss, Note on the sufficient conditions for an analytic function, Bulletin American Math. Soc. (2) 8, S. 329—330.

3) Nach (A_1) genügt entsprechend die Endlichkeit der Derivierten; dann existieren ja die Ableitungen in der x- bezw. y-Richtung fast überall auf jeder Strecke in dieser Richtung in G, also beide gemeinsam fast überall in G. Ihre Gleichheit wird dann gefordert auf einem maßgleichen Kern ihrer Existenzmenge.

Insbesondere ergibt (A_1) das folgende

Korollar: *Es sei $f(z)$ eindeutig und stetig in G. In jedem Punkte sei*

$$\lambda(z) = \limsup_{h \to 0} \left| \frac{f(z+h) - f(z)}{h} \right|$$

endlich, und fast überall existiere $f'(z)$.

Dann ist $f(z)$ regulär analytisch in G.

Für beschränkte $\lambda(z)$ war dies schon bekannt durch:

D. Pompéiu, Sur la continuité des fonctions de variable complexe. Thèse Paris 1905, Chap. V, S. 32.

P. Montel, Sur les suites infinies de fonctions. Annales de l'École Normale Sup. (3) 24 (1907), S. 298—334.

Bei L. Bieberbach, a. a. O.[2]), S. 388 ist der Montelsche Satz unrichtig wiedergegeben und die daraus gezogene Folgerung offenbar falsch.

$$\int f(z)\,dz = \int \{u(x,y) + i v(x,y)\}\{dx + i dy\}$$
$$= \int u(x,y)\,dx - v(x,y)\,dy + i \int v(x,y)\,dx + u(x,y)\,dy$$

gleich Null ist, wenn längs eines beliebigen Rechtecks in G mit achsenparallelen Seiten integriert wird. Das Verschwinden der beiden rechts stehenden Integrale ist eine einfache Folgerung aus

Satz B: *Es seien $p(x,y)$ und $q(x,y)$ zwei eindeutige in G definierte Funktionen von x und y, welche den Bedingungen genügen:*

a) *$p(x,y)$ und $q(x,y)$ sind stetig in (x,y);*

b) *in jedem Punkte existieren $\frac{\partial p}{\partial y}$ und $\frac{\partial q}{\partial x}$;*

c) *außerhalb einer Menge vom Maß Null gilt*

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial x}.$$

Dann ist

$$\int p\,dx + q\,dy = 0$$

längs jedes Rechtecks mit achsenparallelen Seiten, dessen Inneres und Rand ganz zu G gehört[4]).

Diesen Satz werde ich nunmehr beweisen[5]).

Unter Rechteck r verstehe ich durchweg ein Rechteck in G mit achsenparallelen Seiten (also eine Punktmenge $a < x < b$, $c < y < d$), und mit

$$\int_r \text{ bezw. } \iint_r$$

bezeichne ich ein einfaches bezw. doppeltes Integral, genommen längs des Randes im positiven Sinne bezw. über das Innere von r. Stets seien von nun an die Voraussetzungen von Satz B erfüllt.

Hilfssatz 1: *Ist $\frac{\partial p}{\partial y}$ summierbar über r $(a < x < b,\ c < y < d)$, so gilt*

$$\int_r p\,dx + q\,dy = 0.$$

---

4) Entsprechend ergibt sich (A_1) aus (B_1), der sich von Satz B nur dadurch unterscheidet, daß es statt b) heißt:

b_1) alle Derivierten von $p(x,y)$ nach y und von $q(x,y)$ nach x sind endlich.

5) Im Bulletin of the American Mathem. Society 27 (1920—21), S. 325 glaubt R. L. Borger (On the Cauchy-Goursat Theorem) den Satz B $\left(\text{bei ausnahmsloser Gültigkeit von } \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial x}\right)$ bewiesen zu haben. Sein Beweis ist aber falsch — er sieht das Θ des Mittelwertsatzes der Differentialrechnung für konstant an! — und bringt das Problem seiner Lösung keinen Schritt näher.

Beweis: Wegen der Summierbarkeit von $\frac{\partial p}{\partial y}$ hat bekanntlich

$$\int_c^d \frac{\partial p}{\partial y}(x, y)\, dy$$

einen Sinn für einen maßgleichen Kern K von x-Werten von $a < x < b$ und ist summierbar nach x; überdies gilt die Gleichheit

$$\iint_r \frac{\partial p}{\partial y}\, dx\, dy = \int_K dx \int_c^d \frac{\partial p}{\partial y}\, dy$$ [6].

Da aber, falls x zu K gehört, $\frac{\partial p}{\partial y}$ die summierbare Ableitung der differenzierbaren Funktion $p(x, y)$ nach y ist, so gilt

$$\int_c^d \frac{\partial p}{\partial y}\, dy = p(x, d) - p(x, c)$$ [7].

Also ist

$$\iint_r \frac{\partial p}{\partial y}\, dx\, dy = \int_K \{p(x, d) - p(x, c)\}\, dx = \int_a^b \{p(x, d) - p(x, c)\}\, dx.$$

Mit $\frac{\partial p}{\partial y}$ ist nach c) auch $\frac{\partial q}{\partial x}$ summierbar, und es gilt wie oben

$$\iint_r \frac{\partial q}{\partial x}\, dx\, dy = \int_c^d \{q(b, y) - q(a, y)\}\, dy.$$

Daher ist

$$\begin{aligned}\int_r p\, dx + q\, dy &= -\int_a^b \{p(x, d) - p(x, c)\}\, dx + \int_c^d \{q(b, y) - q(a, y)\}\, dy \\ &= -\iint_r \frac{\partial p}{\partial y}\, dx\, dy + \iint_r \frac{\partial q}{\partial x}\, dx\, dy \\ &= \iint_r \left(\frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial y}\right) dx\, dy = 0\end{aligned}$$ [8].

Ich bezeichne mit M die Menge der Punkte (x, y) von der Eigenschaft, daß in jeder Umgebung von (x, y) Rechtecke r liegen,

---

6) Vgl. z. B. C. Carathéodory, Vorlesungen über reelle Funktionen (Leipzig 1918), S. 632, Satz 4.

7) A. a. O. [6], S. 597, Satz 4.

8) Bei (B_1) erteile man $\frac{\partial p}{\partial y}$ und $\frac{\partial q}{\partial x}$ in den Punkten, wo sie nicht definiert sind, den Wert Null (vgl. [3]); dann bleiben die Schlüsse des Hilfssatzes bestehen: vgl. nämlich a. a. O. [7].

für die

$$\int_r p\,dx + q\,dy \neq 0$$

ist. M ist dem Begriffe nach abgeschlossen (eventuell leer).

Hilfssatz 2: *Die Menge M ist nirgends dicht.*

Beweis: Da $\frac{\partial p}{\partial y}$ der endliche Limes einer Folge stetiger Funktionen ist, so ist die Menge E der Punkte, in deren Umgebung $\frac{\partial p}{\partial y}$ nicht beschränkt ist, nirgends dicht [9]). Da E offenbar die Menge E_1 der Punkte, in deren Umgebung $\frac{\partial p}{\partial y}$ nicht summierbar ist, als Teilmenge enthält und M nach Hilfssatz 1 wiederum eine Teilmenge von E_1 ist, so ist M nirgends dicht.

Hilfssatz 3: *Für jedes Rechteck ϱ, das keine Punkte von M im Innern enthält, gilt*

$$\int_\varrho p\,dx + q\,dy = 0.$$

Beweis: α) Es enthalte auch der Rand von ϱ keine Punkte von M. Wäre nun

$$\int_\varrho p\,dx + q\,dy \neq 0,$$

so fände man durch die bekannte Methode der Schachtelung (fortgesetzte Vierteilung) einen Punkt $(\bar{x}, \bar{y})$ im Innern oder auf dem Rand von ϱ, so daß in jeder Umgebung von $(\bar{x}, \bar{y})$ Rechtecke r liegen mit

$$\int_r p\,dx + q\,dy \neq 0.$$

β) Der Rand von ϱ enthalte Punkte von M. Durch eine Folge von ganz im Innern von ϱ liegenden Rechtecken ϱ_n, für die nach α)

$$\int_{\varrho_n} p\,dx + q\,dy = 0$$

gilt, kann ϱ beliebig approximiert werden; daher ist, wegen der gleichmäßigen Stetigkeit von p und q,

$$\int_\varrho p\,dx + q\,dy = \lim_{n\to\infty} \int_{\varrho_n} p\,dx + q\,dy = 0.$$

---

9) Bei (B_1) ist hier $\frac{\partial p}{\partial y}$ zu ersetzen durch die absolut größte der Derivierten.

Hilfssatz 4: *Jeder Punkt (x, y) von M ist Grenzpunkt einer Folge von Punkten (x_n, y_n) von M mit $x_n \neq x$, $y_n \neq y$.*

Beweis: Sonst gäbe es einen Punkt (x_0, y_0) von M derart, daß innerhalb eines gewissen Rechtecks r_0, das (x_0, y_0) zum Mittelpunkt hat. Punkte von M höchstens auf den Geraden $x = x_0$, $y = y_0$ liegen. Daher ist

$$\int_{r_1} p\,dx + q\,dy = 0$$

für jedes Rechteck r_1 in r_0. das keine Punkte von $x = x_0$ oder $y = y_0$ im Innern enthält (nach Hilfssatz 3). Jedes andere Rechteck r_2 in r_0 wird durch eine oder beide Geraden $x = x_0$, $y = y_0$ in zwei oder vier Recktecke r_1 zerlegt; also ist

$$\int_{r_2} p\,dx + q\,dy = \sum \int_{r_1} p\,dx + q\,dy = 0.$$

Hiernach wäre

$$\int_{r} p\,dx + q\,dy = 0$$

für jedes r in r_0, während doch (x_0, y_0) zu M gehören sollte.

Mit Stück $\sigma(r)$ der Menge M bezeichne ich die Menge der Punkte von M im Innern von r $(a < x < b,\ c < y < d)$, vermehrt um ihre Grenzpunkte auf dem Rande von r. Dann ist nach Hilfssatz 4 das Stück $\sigma(r)$ eine perfekte Menge (deren Projektion auf Ox und Oy ebenfalls perfekt ist).

Falls $\sigma(r)$ nicht die ganze Strecke $x = x_0$, $c \leqq y \leqq d$ $(a < x_0 < b)$ enthält, so enthält $x = x_0$, $c < y < d$ ein, mehrere oder abzählbar unendlich viele Intervalle $x = x_0$, $\gamma < y < \delta$, deren Endpunkte auf $\sigma(r)$ oder auf dem Rand von r liegen, während $\sigma(r)$ keine Punkte in ihrem Innern besitzt. Die analoge Bedeutung habe $y = y_0$, $\alpha < x < \beta$.

Ich setze für (x, y) auf $\sigma(r)$

$$\mu(x, y) = \text{Obere Grenze} \left| \frac{p(x, y+h) - p(x, y)}{h} \right|,$$

$$\nu(x, y) = \text{Obere Grenze} \left| \frac{q(x+k, y) - q(x, y)}{k} \right|$$

für alle h und k, für die die rechten Seiten einen Sinn haben.

Dann gilt der

Hilfssatz 5: *Jedes nicht leere Stück $\sigma(r)$ enthält ein nicht leeres Stück $\sigma(r_1)$, auf dem sowohl $\mu(x, y)$ als $\nu(x, y)$ beschränkt sind.*

Vorbemerkung: Insbesondere sind also auf $\sigma(r_1)$ die Zahlen $\frac{\partial p}{\partial y}$, $\frac{\partial q}{\partial x}$, $\mu(x,\gamma)$, $\mu(x,\delta)$, $\nu(\alpha,y)$, $\nu(\beta,y)$ beschränkt.

Beweis: Es genügt zu zeigen, daß $\sigma(r)$ ein Stück $\sigma(r')$ enthält, auf dem $\mu(x,y)$ beschränkt ist.

Gesetzt, es existiere kein Stück $\sigma(r')$, das unsere Behauptung erfüllt. Dann definiere ich eine Fundamentalfolge von Punkten $(x_1,y_1), (x_2,y_2), \ldots, (x_n,y_n), \ldots$ und eine Fundamentalfolge von Quadraten $Q_0, Q_1, Q_2, \ldots, Q_n, \ldots$ in folgender Weise:

Q_0 ist ein beliebiges Quadrat in r, das wenigstens einen Punkt von $\sigma(r)$ im Innern enthält. Ist Q_{n-1} definiert, so lautet die Definition von Q_n und (x_n,y_n) wie folgt:

(x_n,y_n) ist ein Punkt auf $\sigma(r)$ im Innern von Q_{n-1} mit $\mu(x_n,y_n)>n$. Einen solchen Punkt gibt es, da $\mu(x,y)$ in jeder Umgebung jedes Punktes von $\sigma(r)$ nicht beschränkt ist. Es existiert also auch ein Punkt (x_n,y_n'), sodaß

$$\left|\frac{p(x_n,y_n)-p(x_n,y_n')}{y_n-y_n'}\right|>n$$

ist. Aus der Stetigkeit von Zähler und Nenner dieses Bruches folgt, daß man (x_n,y_n) mit einem Quadrate Q_n innerhalb Q_{n-1}, mit Maß $Q_n<\frac{1}{4}$ Maß Q_{n-1}, umgeben kann, derart daß jedem Punkte (x,y) in Q_n ein Punkt (x,y') entspricht mit

$$\left|\frac{p(x,y)-p(x,y')}{y-y'}\right|>n.$$

Für den allen Quadraten Q_n gemeinsamen Punkt $(x,\bar{y})$ existiert nach Konstruktion eine Folge von Punkten $(x,\bar{y}_n)$ mit

$$\left|\frac{p(\bar{x},\bar{y})-p(x,y_n)}{y-y_n}\right|>n\to\infty.$$

Aus der Beschränktheit von $p(x,y)$ folgt, daß y_n gegen y strebt. Also existierte in $(x,\bar{y})$ eine unendliche Derivierte, entgegen der Voraussetzung eines endlichen $\frac{\partial p}{\partial y}$ [10]).

Hilfssatz 6: *Es sei $g(t)$ stetig und differenzierbar auf $r\leqq t\leqq s$. Es existiere eine endliche Konstante A und eine abgeschlossene Menge E auf $r\leqq t\leqq s$ mit den komplementären (eventuell fortfallenden) Intervallen $r_n<t<s_n$, derart daß*

$$\left|\frac{g(t+h)-g(t)}{h}\right|<A \textit{ ist für } t \textit{ auf } E,\ h \textit{ beliebig,}$$

sofern die linke Seite einen Sinn hat.

10) Der Beweis bleibt derselbe bei (B_1).

Dann ist

$$g(s) - g(r) = \int_E g'(t)\,dt + \sum \{g(s_n) - g(r_n)\}.$$

Beweis: Ich definiere zwei Funktionen $g_1(t)$ und $g_2(t)$:

$$g_1(t) = \int_r^t \bar{g}'(\tau)\,d\tau,$$

wo $\bar{g}'(\tau) = g'(\tau)$ auf E, sonst $\bar{g}'(\tau) = 0$ ist;

$$g_2(t) = \sum_{s_n \leqq t} \{g(s_n) - g(r_n)\}, \quad \text{falls } t \text{ zu } E \text{ gehört},$$

$$g_2(t) = \sum_{s_n < t} \{g(s_n) - g(r_n)\} + g(t) - g(r_m), \quad \text{falls } r_m < t < s_m.$$

$g_1(t)$ hat beschränkte Differenzenquotienten und fast überall auf E den Differentialquotienten $g'(t)$, überall außerhalb von E den Differentialquotienten 0.

$g_2(t)$ hat außerhalb von E den Differentialquotienten $g'(t)$; auf E hat $g_2(t)$ beschränkte Derivierten und fast überall den Differentialquotienten 0. Denn wenn t auf E und etwa $h > 0$ beliebig ist, so gilt

$$g_2(t+h) - g_2(t) = \sum_{t \leqq r_n < s_n \leqq t+h} \{g(s_n) - g(r_n)\} + \{g(t+h) - g(r_m)\}^*,$$

falls $r_m < t + h < s_m$ ist und $\{\ \}^* = 0$ zu setzen ist, falls $t + h$ zu E gehört. Also ist $(h \gtreqless 0)$

$$|g_2(t+h) - g_2(t)| < A \text{ mal Maß der Komplementärmenge von } E \text{ auf } t, t+h.$$

Daraus folgt, daß $g_2(t)$ auf E beschränkte Derivierten hat und den Differentialquotienten 0 in jedem Punkt von E, wo E die Dichte 1 hat, also fast überall auf E.

Die Funktion $g_3(t) = g(t) - g(r) - g_1(t) - g_2(t)$ ist stetig, hat überall außerhalb von E und fast überall auf E den Differentialquotienten 0 und besitzt außerdem beschränkte Derivierten. Sie ist also gleich dem von r bis t erstreckten Integral ihrer Ableitung, also $= 0$. Somit ist

$$g(s) - g(r) = \int_E g'(t)\,dt + \sum \{g(s_n) - g(r_n)\}\text{[11]}.$$

---

11) Der Beweis gilt sinngemäß, wenn man von $g(t)$ nur Endlichkeit der Derivierten voraussetzt; denn eine Funktion, deren Derivierten endlich und fast überall 0 sind, ist eine Konstante.

Hilfssatz 7: *Längs jedes r_2 in r_1 gilt*

$$\int_{r_2} p\,dx + q\,dy = 0.$$

Beweis: Es genügt, dies für Quadrate r_2 zu beweisen.

Ich definiere auf r_1 $(a_1 < x_0 < b_1, c_1 < y_0 < d_1)$

$$F(x_0, y_0) = \int p\,dx + q\,dy,$$

wo das Integral längs des Rechtecks $a_1 < x < x_0$, $c_1 < y < y_0$ im positiven Sinne genommen wird. Ist r_2 $(a_2 < x < b_2, c_2 < y < d_2)$ beliebig in r_1, dann gilt offenbar

$$\Delta(F, r_2) = F(b_2, d_2) + F(a_2, c_2) - F(a_2, d_2) - F(b_2, c_2)$$
$$= \int_{r_2} p\,dx + q\,dy.$$

Ferner definiere ich $\varphi(x)$ und $\psi(y)$: Es sei $a_2 < x_0 < b_2$. Falls $x = x_0$ in r_2 nur Punkte von $\sigma(r)$ enthält, so sei $\varphi(x_0) = 0$. Sonst enthält $x = x_0$, $c_2 \leqq y \leqq d_2$ eine nicht überall dichte, abgeschlossene Durchschnittsmenge mit $\sigma(r)$ (die leer sein kann). Ihre komplementären Intervalle sind Intervalle $\gamma_l \delta_l$, bis auf vielleicht zwei: ein Intervall $c_2 < y < \delta'$ und ein Intervall $\gamma' < y < d_2$. Dann sei

$$\varphi(x_0) = \sum_l \{p(x_0, \delta_l) - p(x_0, \gamma_l)\}$$
$$+ \{p(x_0, \delta') - p(x_0, c_2)\}^* + \{p(x_0, d_2) - p(x_0, \gamma')\}^*,$$

wo $\{\ \}^*$ eventuell 0 bedeutet. Analog sei $\psi(y)$ erklärt für $c_2 < y < d_2$.

Nach Definition von r_1 gibt es eine nicht von r_2 abhängige Konstante A derart, daß die Glieder der Summen, die φ und ψ definieren, absolut kleiner sind als das A-fache der Längen der korrespondierenden Intervalle. Nach Hilfssatz 6 gilt

$$p(x, d_2) - p(x, c_2) = \varphi(x) + \int_{x,\,\sigma(r_2)} \frac{\partial p}{\partial y}\,dy.$$

Also ist

$$\int_{r_2} p\,dx = -\int_{a_2}^{b_2} \{p(x, d_2) - p(x, c_2)\}\,dx$$
$$= -\int_{a_2}^{b_2} \varphi(x)\,dx - \int_{a_2}^{b_2} dx \int_{x,\,\sigma(r_2)} \frac{\partial p}{\partial y}\,dy$$
$$= -\int_{a_2}^{b_2} \varphi(x)\,dx - \iint_{\sigma(r_2)} \frac{\partial p}{\partial y}\,dx\,dy,$$

da wegen der Beschränktheit von $\frac{\partial p}{\partial y}$ das iterierte Integral durch das Doppelintegral ersetzt werden darf. Analog ergibt sich

$$\int_{r_2} q\,dy = \int_{c_2}^{d_2} \psi(y)\,dy + \iint_{\sigma(r_2)} \frac{\partial q}{\partial x}\,dx\,dy.$$

Somit ist

$$\Delta(F, r_2) = \int_{r_2} p\,dx + q\,dy = \iint_{\sigma(r_2)} \left(\frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial y}\right) dx\,dy$$

$$-\int_{a_2}^{b_2} \varphi(x)\,dx + \int_{c_2}^{d_2} \psi(y)\,dy = -\int_{a_2}^{b_2} \varphi(x)\,dx + \int_{c_2}^{d_2} \psi(y)\,dy.$$

Also ist

$$|\Delta(F, r_2)| \leqq \int_{a_2}^{b_2} |\varphi(x)|\,dx + \int_{c_2}^{d_2} |\psi(y)|\,dy$$

$< 2A$ mal Maß der Komplementärmenge von $\sigma(r_1)$ in r_2, daher

$$\frac{|\Delta(F, r_2)|}{\text{Maß}\, r_2} < 2A \text{ für alle } r_2 \text{ in } r_1.$$

Setze ich außerdem

$$s(x, y) = \overline{\lim_{\text{Maß}\, r_2 \to 0}} \frac{|\Delta(F, r_2)|}{\text{Maß}\, r_2},$$

wo r_2 ein beliebiges Quadrat ist, das den Punkt (x, y) im Innern oder auf dem Rand enthält, so ist $s(x, y) = 0$, wenn (x, y) nicht zu $\sigma(r_1)$ gehört, und auch $= 0$ in einem maßgleichen Kern von $\sigma(r_1)$, denn in

$$\frac{|\Delta(F, r_2)|}{\text{Maß}\, r_2} < 2A \frac{\text{Maß der Komplementärmenge von } \sigma(r_1) \text{ in } r_2}{\text{Maß}\, r_2}$$

strebt die rechte Seite fast überall auf $\sigma(r_1)$ gegen Null, nämlich in jedem Punkt, wo die Dichte von $\sigma(r_1)$ Eins ist.

Daraus folgt aber, daß $\Delta(F, r_2) = 0$ ist für jedes r_2 in r_1. Ich zerlege nämlich r_2 in 4^n Quadrate $r_2^{(n)}$ und setze

$$\varepsilon_n(x, y) = \frac{\Delta(F, r_2^{(n)})}{\text{Maß}\, r_2^{(n)}}, \text{ falls } (x, y) \text{ im Innern von } r_2^{(n)} \text{ liegt,}$$

sonst $\varepsilon_n(x, y) = 0$. Dann gilt aber

$$\Delta(F, r_2) = \sum \Delta(F, r_2^{(n)}) = \iint \varepsilon_n(x, y)\,dx\,dy.$$

$\varepsilon_n(x, y)$ ist gleichmäßig beschränkt und strebt fast überall gegen 0.

Nach Lebesgue ist also

$$\Delta(F, r_2) = 0$$ [12].

Beweis des Satzes B. Aus Hilfssatz 7 folgt, daß M leer ist. Nach Hilfssatz 3 ist also für jedes Rechteck r in G

$$\int_r p\,dx + q\,dy = 0$$ [12].

Bemerkungen.

1. Daß in Satz A die Voraussetzung der Stetigkeit von $f(z)$ nicht durch Stetigkeit nach x (bei festem y) und nach y (bei festem x) ersetzt werden darf, zeigt das Beispiel $f(z) = e^{-\frac{1}{z^4}}$.

2. Es können auch Ausnahmemengen zugelassen werden, wo die in den Bedingungen b), b_1) auftretenden Ableitungen oder Derivierten unendlich sind. Man überzeugt sich leicht, daß alle obenstehenden Schlüsse erhalten bleiben, falls eine Ausnahmemenge zugelassen wird, welche nirgends dicht ist auf jeder perfekten Menge, der die im Hilfssatz 4 ausgesprochene Eigenschaft der Menge M zukommt. Hierzu gehören die separierten Mengen.

3. Schließlich darf bei Satz B [13] die Menge, wo die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen nicht befriedigt sind, nicht positives Maß haben; denn es gilt der

Satz: *Falls $p(x, y)$ und $q(x, y)$ allen Bedingungen des Satzes B außer c) genügen und*

$$\int p\,dx + q\,dy = 0$$

ist für jedes Rechteck in G, so ist fast überall

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial q}{\partial x}.$$

Beweis: Sonst existierte ein $\varepsilon > 0$ und eine Menge E von positivem Maß, auf der etwa

$$\frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial y} > \varepsilon$$

ist. E enthält eine perfekte Menge N, die in der Umgebung jedes ihrer Punkte positives Maß hat. Da nach Voraussetzung für jedes Rechteck außerhalb N

$$\int p\,dx + q\,dy = 0$$

12) Derselbe Schluß bei (B_1).

13) Bezw. (B_1).

ist, so könnten wir, dem Beweisgang des Hilfssatzes 7 folgend, ein Stück $\tau(r)$ von N definieren, so daß

$$\int_r p\,dx + q\,dy = \iint_{\sigma(r)} \left(\frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial y}\right) dx\,dy$$

wäre; dies ist aber

$$> \varepsilon . \text{Maß}\, \tau(r) > 0.$$

Mit anderen Worten:

Unter den Bedingungen a) und b) des Satzes B[14]) *ist c) die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, daß für jedes Rechteck in G*

$$\int_r p\,dx + q\,dy = 0$$

ist.

---

14) Bezw. b_1) von (B_1).